

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119350

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/02
C09D 4/06
C09J 4/04
// C08F 4/06
C08F 8/42
(C08F290/02
C08F220:50)

(21)Application number : 10-292671

(71)Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1998

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKI
FUJITA MASAYUKI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a conventional hard and fragile 2-cyanoacrylate-based curable composition with flexibility by providing a cyanoacrylate-based curable composition containing a vinyl-based polymer having an acryl group in its end.

SOLUTION: This curable composition contains, as main components, a vinyl-based polymer containing at least one group represented by the formula $OC(O)C(R)=CH_2$ (R is hydrogen or a 1-20C organic group) in its end in its molecule and a cyanoacrylate-based compound. The main chain of the vinyl-based polymer is preferably produced by polymerizing a monomer, as a main component, selected from the group consisting of (meth)acrylic monomer, acrylonitrile-based monomer, aromatic vinyl-based monomer, fluorine-containing vinyl-based monomer, and silicon-containing vinyl-based monomer, although it is not limited to these.

* NOTICES *

JP0 and IMP11 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.*** shows the word which can not be translated. 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent containing the vinyl-base polymer and cyanoacrylate system compound which have an acrylic functional group at the end, and its use.

[0002]

[Description of the Prior Art] The cyanoacrylate adhesive which uses 2-cyanoacrylate as the main ingredients, By existence of a small amount of moisture or an alkali, 2-cyanoacrylate of the main ingredients carries out anionic polymerization easily, uses the character to harden quickly, and is used also in the various industrial worlds, the medical field, the leisure field, and also the ordinary home widely as an instantaneous adhesive. However, while the cyanoacrylate adhesive generally marketed has the convenient characteristic of pasting up glass, metal, a plastic, a tree, textiles, paper, etc. momentarily, generally it is making following various faults latent.

[0003] Since it has the <fault 1> pungent smell, when ventilation is poor, displeasure may be sensed in adhesion using adhesives so much.

[0004] <Fault 2> When it polymerized with the moisture in the atmosphere and it became white powder, and adhere on the outskirts of jointing of adherend (albinism), and the appearance of adherend is spoiled or 2-cyanoacrylate which volatilized is applied to adhesion of an electric electronic component, adhesion of the white powder to a contact surface may cause a contact fault.

[0005] Since the <fault 3> hardened material is hard, when adherend is flexible, there is a possibility of checking crookedness of adherend.

[0006] In order to cancel those faults, various proposals are made from the former, and as an improvement of a pungent smell and albinism, Using alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate, such as methoxy ethyl 2-cyanoacrylate and ethoxyethyl 2-cyanoacrylate, tetrahydrofurfuryl 2-cyanoacrylate, etc. as 2-cyanoacrylate of a raw material is proposed. For example, the method of using alkyl 2-cyanoacrylate together to alkoxyl 2-cyanoacrylate (JP,1-24190B), How to use bird KURORU trifluoromethyl together to alkoxyl 2-cyanoacrylate or cyanoacrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoacrylate (JP,62-47462B), To alkoxyl 2-cyanoacrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoacrylate, moisture, How to use together radical polymerization inhibitor and anionic polymerization inhibitor (JP,58-53876B), Five or less weight % of cyano acetate content, How to use an anionic polymerization inhibitor together to alkoxyl 2-cyanoacrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoacrylate which is 5 or less weight % of alcohol contents, and 0.02 to 0.2 weight % of moisture contents (JP,55-151074A), How to carry out concomitant use content of radical polymerization inhibitor and the anionic polymerization inhibitor at alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate which is 0 to 5 weight % of 2-alkoxy ethyleneacetate content, and 0 to 5 weight % of 2-alkoxyethanol content. (JP,54-97836A) etc. — it being proposed and, Some cyanoacrylate adhesives with which a pungent smell and albinism were reduced by them are marketed. However, the cyanoacrylate adhesive which uses alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate or tetrahydrofurfuryl 2-cyanoacrylate as an ingredient, it cannot be said that preservation stability is good as compared with others or the cyanoacrylate adhesive which uses 2-cyanoacrylate of wide use as an ingredient. On the other hand, as a method of improving the stability of a cyanoacrylate adhesive composition, Stabilizer of various many ways and polymerization inhibitor are proposed, How to use into it acid gases and specific compounds other than the compound chosen from boron trifluoride and boron trifluoride complex salt (respectively henceforth BF_3 and BF_3 complex salt), and BF_3 (JP,62-100568A).

Although the method (JP,3-7786A) of using fluoroboric acid, etc. are proposed, these methods cannot necessarily be referred to as effective to the cyanoacrylate adhesive which uses alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate as an ingredient, either. Therefore, the cyanoacrylate adhesive which uses alkoxy alkyl 2-

cyanoacrylate as an ingredient, being expected as what improves a pungent smell and albinism. Since preservation stability is worse than a general-purpose type instantaneous adhesive, the sales method of adhesives is limited remarkably, and it is said that a use cannot but stop at industrial use.

[0007] Also as a method of giving pliability to cyanoacrylate adhesive, The method of adding softening agents, such as a plasticizer (JP,2-34678A), polymer (JP,2-347409A), or a multifunctional compound (JP,6-145605A, JP,6-145665A), is proposed. In order to solve a pungent smell, albinism, and pliability simultaneously, it is possible to consider it as cyanoacrylate adhesive [itself] preservation stability mentioned technology, but, the thing excellent in said cyanoacrylate adhesive [itself] preservation stability which uses alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate as an ingredient as carried out — not but, Preservation stability gets still worse, and also adhesion speed and the point that it is a little late are added, the directions for use and the user or sales method, and vender of adhesives are further limited from the above mentioned thing, and the adhesives produced by it by adding the above compounds also cannot but limit a use to industrial use. Although methods of solving these problems include some which are indicated by JP,10-176142A, in the point of grant of pliability, and also grant of rubber elasticity, it is insufficient.

[0008] On the other hand, the polymer which has an alkanyl group at the end of a chain constructs a bridge by using hardening agents, such as the very thing independence or a hydroxyl group content compound, and giving the hardened material which was excellent in heat resistance and endurance is known. As a principal chain skeleton of such a polymer, polyethylene oxide and polypropylene oxide, Polyether system polymers, such as polytetramethylene oxide; Polybutadiene, Hydrocarbon system polymers, such as polyisoprene, polychloroprene, polyisobutylenes, or those hydrogenation things; Polyethylene terephthalate, Polyester system polymers, such as polybutylene terephthalate and polycaprolactone; polysiloxane system polymers, such as a polydimethyl siloxane, etc. are illustrated and it is used for various uses according to the characteristic of a principal chain skeleton.

[0009] In the various above-mentioned polymers, such as a vinyl-base polymer, weatherability and heat resistance especially (meta) with an expensive acrylic polymer, oil resistance, and transparency, it has the characteristic which is not obtained. The use as a high weatherability paint is proposed what has an alkanyl group in a side chain (for example, JP,H3-277645A, JP,H7-70399A).

[0010] However the acrylic polymer which has an alkanyl group at the end (meta) is difficult to manufacture, and is hardly put in practical use.

[0011] JP,H1-241903A has disclosed the manufacturing method of the acrylic polymer which has an alkanyl group in both ends by using the dithiocarbamate which has an alkanyl group, or a diallyl disulfide as a chain transfer agent. JP,H6-211922A has disclosed the manufacturing method of the acrylic polymer which manufactures hydroxyl group content polysulfide or the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end by making an alcohol system compound into a chain transfer agent, and has an alkanyl group at the end by using the reactivity of a hydroxyl group further.

[0012] On the other hand, the hardenability rubber elasticity constituent is widely used as adhesives, a sealant, shock absorbing material, etc. If these are classified from a curing means, although it is stable, it will be divided roughly into that to which crosslinking reaction starts with heating into the atmosphere using what is called a moisture curing nature constituent that hardens at a room temperature by operation of hydroscopic surface moisture, and serves as a rubber elastomer, a HIDORI silanizing reaction, etc. under seal.

[0013] However, in the method mentioned above, it is difficult to introduce an alkanyl group into the end of a polymer certainly. By these methods, since the usual radical polymerization was used, the molecular weight distribution (ratio of weight average molecular weight to a number average molecular weight) of the polymer obtained usually had the problem that viscosity was high, as widely as two or more therefore. If viscosity is high, when using as a sealing material or adhesives, the problem that the handling at the time of construction cannot become difficult, or the filler for reinforcement cannot be blended so much will arise, for example.

[0014] It was not easy to introduce an acrylic functional group with radical polymerization activity into the acrylic polymer which polymerizes by a radical polymerization (meta). Most compounds in which the acrylic functional group was introduced especially into the end of oligomer are not compounded.

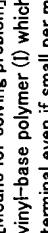
[0015] [Problem to be solved by the invention] Cyanoacrylate adhesive as an instantaneous adhesive not only in industrial use, It is used also for general consumers, not only industrial use but general consumers are looking forward to the instantaneous adhesive which has pliability in a hardened material, and the further

http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.ipit... 2011/02/17

improvement of preservation stability and adhesion speed is demanded also in the industrial world.

Conventional 2-cyanoacrylate is also holding many problems as above-mentioned. This invention makes it SUBJECT to provide a cyanoacrylate system instantaneous adhesive with a flexible hardened material.

[0016] [Means for solving problem] This invention is a hardenability constituent which uses as the main ingredients vinyl-base polymer (1) which has a basis expressed with the general formula 1 in an one-piece molecular terminal even if small per molecule, and a cyanoacrylate system compound.



(R expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1~20 among a formula.)

Although limitation is not carried out, the polymer main chain of this vinyl-base polymer (1) An acrylic system monomer (meta). It is preferred that it is what mainly polymerizes and is manufactured in the monomer chosen from the group which consists of an acrylonitrile series monomer, an aromatic vinyl system monomer, a fluoride content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer. It is preferred that the value of the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) and the number average molecular weight (Mn) which were measured with the gel permeation chromatography of vinyl-base polymer (1) is less than .8.

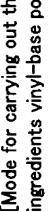
[0017] As for vinyl-base polymer (1), manufacturing by living radical polymerization is preferred, and manufacturing by atom transfer radical polymerization is still more preferred. Vinyl-base polymer (1) is general formula 2-CR¹R²X (2), although limitation is not carried out.

(The basis which combined R¹ and R² with the ethylenic unsaturation group of the vinyl system monomer among the formula.) X expresses chlorine, bromine, or iodine. The olefin system polymer which has terminal structures expressed, and general formula 3M⁺OC(O)C(R)=CH₂ (3)

(R expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1~20 among a formula.) M⁺ expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium ion. It is preferred to manufacture by the method of performing a reaction with the compound shown etc.

[0018] It is preferred that the hardening accelerator is used together by the above-mentioned constituent in this invention. This invention is also the adhesives which used the hardenability constituent of this invention.

[0019] [Mode for carrying out the invention] This invention is a hardenability constituent which uses as the main ingredients vinyl-base polymer (1) which has a basis expressed with the general formula 1 in an one-piece molecular terminal even if small per molecule, and a cyanoacrylate system compound.



(R expresses hydrogen or the organic group of the carbon numbers 1~20 among a formula.)

First, polymer (1) is explained below.

Especially as a monomer which forms the main chain of <Polymer (1)> <main chain of polymer (1)> polymer (1), it is not limited but various kinds of things can be used. If it illustrates, acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta)-n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-tert-butyl, acrylic acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic acid-n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid-n-heptyl, acrylic acid (meta)-n-octyl, (Meta) Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid (meta) nonyl, (Meta) Decyl acrylate, acrylic acid (meta) dodecyl, an acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic acid toluyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) Acrylic acid-3-methoxy butyl, acrylic acid (meta)-2-hydroxyethyl, (Meta) Acrylic acid-2-hydroxypropyl, acrylic acid (meta) stearyl, metaglycidyl acrylate (meta), acrylic acid (meta)-2-aminoethyl, gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethyleneoxide addition of acrylic acid (meta), (Meta) Acrylic acid trifluoromethyl methyl, an acrylic acid (meta)-2-trifluoromethyl, (Meta) Acrylic acid-2-perfluoro ethylethyl, acrylic acid (meta)-2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butylethyl, (Meta) Acrylic acid-2-perfluoro ethyl, acrylic acid (meta) perfluoro methyl, (Meta) Acrylic acid-2-perfluoro hexylethyl, acrylic acid (meta)-2-perfluoro decylethyl, (Meta) Acrylic acid series (meta) monomers, such as acrylic acid-2-perfluoro hexadeylethyl, Styrene, Styrene system monomers, such as vinyltoluene, alpha-methylstyrene, KURORU styrene, styrene sulfonic acid, and its salt, Perfluoro ethylene, Monoalkyl ester and dialkyl ester of silicon content vinyl system monomer, maleic anhydrides, such as fluoro content vinyl monomer, vinyltrimetoxysilane, such as perfluoro propylene and vinylidene fluoride, and vinyltriethoxysilane, maleic acid, and maleic acid; Fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of fumaric

monomers, such as acrylic acid-2-perfluoro hexadeylethyl, Styrene, Styrene system monomers, such as vinyltoluene, alpha-methylstyrene, KURORU styrene, styrene sulfonic acid, and its salt, Perfluoro ethylene, Monoalkyl ester and dialkyl ester of silicon content vinyl system monomer, maleic anhydrides, such as fluoro content vinyl monomer, vinyltrimetoxysilane, such as perfluoro propylene and vinylidene fluoride, and vinyltriethoxysilane, maleic acid, and maleic acid; Fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of fumaric

acid; Maleimide, Methylmaleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Hexylmaleimide, octylmaleimide, dodecylmaleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenylmaleimide and cyclohexylmaleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alenes; butadiene, such as vinyl ester, ethylene, such as vinyl propionate, vinyl pivalate, benzoic acid vinyl, and vinyl cinnamic acid, and propylene, and isoprene;

VCM/PVC, a vinylidene chloride, an allyl chloride, allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. When carrying out copolymerization, random copolymerization or block copolymerization is also available. Also in these monomers, the meta(acrylic) system monomer from the physical properties of output, etc., an acrylonitrile series monomer, an aromatic vinyl system monomer, a fluoride content vinyl system monomer, and a silicon content vinyl system monomer are preferred. More preferably, it is an acrylic ester system monomer and a methacryllo-acid-ester system monomer, and is butyl acrylate still more preferably. In this invention, copolymerization of these desirable monomers may be carried out to other monomers, and it is preferred in that case that these desirable monomers are contained 40% by the weight ratio. Acrylic acid (meta) expresses acrylic acid and/, or methacrylic acid with the above-mentioned expressive form.

[0020] There is no restriction in particular about the molecular weight distribution of polymer (1), i.e., the ratio of weight average molecular weight (Mw) to a number average molecular weight (Mn), (Mw/Mn). However, in order easily and to acquire hardened material physical properties sufficient moreover, the molecular weight distribution of a narrow thing is preferred. [by stopping low the viscosity at the time of considering it as a hardenability constituent] It is 1.3 or less still more preferably 1.5 or less still more preferably 1.6 or less still more preferably 1.7 or less more preferably [as a value of molecular weight distribution, less than 1.8 are preferred, and]. As for measurement of molecular weight distribution, measuring with gel permeation chromatography (GPC) is most common. Chloroform and THF can be used as a mobile phase, a polystyrene gel column can be used as a column, and number average molecular weights can be calculated by polystyrene conversion.

[0021] Although there is no restriction in particular about the molecular weight of polymer (1), it is preferred that it is in the range of 500~100000. The original characteristic of a vinyl-base polymer is it hard to be revealed that a molecular weight is 500 or less, and handling may become it difficult that it is 100000 or more.

The radical polymerization method used in the method of compounding vinyl-base polymer (1) of <polymerization> this invention. It can classify into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and the position by which the end etc. were controlled using an azo compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator.

[0022] Although "a general radical polymerization method" is a simple method, Since the monomer which has a specific functional group by this method is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing, It is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a problem that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by use in small quantities conversely. Since it is a free radical polymerization, the problem that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0023] A "control radical polymerization method" further, By polymerizing using the chain transfer agent which has a specific functional group. It can classify into the "living-radical-polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the vinyl-base polymer which has a functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing a termination reaction etc. Although the "chain transfer agent method" can obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required, and there is a problem on the financial side also including processing. Like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the problem that only the polymer whose viscosity it is large and is high is obtained also has molecular weight distribution.

[0024] Unlike these polymerizing methods, a "living-radical-polymerization method". Since a rate of polymerization is high, and the termination reaction by radical coupling etc. occurs easily, though it is a radical polymerization made difficult [control]. While a termination reaction does not occur easily and the narrow (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained, a molecular weight is freely controllable by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0025]Therefore, since the monomer which can obtain a polymer with molecular weight distribution narrow [a "living"-radical-polymerization method"] and low viscosity, and also has a specific functional group can be introduced into the almost arbitrary positions of a polymer. As a manufacturing method of the vinyl-base polymer which has the above-mentioned specific functional group, it is more desirable.

[0026]Although living polymerization means the polymerization in which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium situation is also included. The definition in this invention is also the latter. As for the "living"-radical-polymerization method" which is positively made into various groups in recent years. As the example, for example A, journal OBU American chemical society (J. Am. Chem. Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 79/3 pages. Macro leakage—at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as a nitroxide compound as shown in 27 volumes and 7228 pages, The "atom transfer radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP) etc. which uses an organic halogenated compound etc. as an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised.

[0027]Also in a "living"-radical-polymerization method" , an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, The "atom-transfer-radical-polymerization method" which polymerizes a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst. As a manufacturing method of the vinyl-base polymer which in addition to the feature of the above-mentioned "living"-radical-polymerization method" has halogen comparatively advantageous to a functional group conversion reaction etc. at the end, and has a specific functional group from the flexibility of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atom-transfer-radical-polymerization method, Matyjaszewski et al. [for example, 1, Journal OBU American chemical society (J. Am. Chem. Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage—at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, science (Science) 1996, 272 volumes, 28 volumes, etc. will be mentioned in 866 pages, WO 96/No. 30421 gazette, WO 97/No. 18247 gazette or Sawamoto et al., and macro leakage—at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995.

[0028]In this invention, although which method is used among these does not have restrictions in particular, a control radical polymerization is used fundamentally, and also the ease of control, etc. to living radical polymerization is preferred, and especially an atom-transfer-radical-polymerization method is preferred.

[0029]First, a polymerization using 1 of control radical polymerizations and a chain transfer agent is explained. Especially as a radical polymerization using a chain transfer agent (telomer), although not limited, the following two methods are illustrated as a method of obtaining a vinyl-base polymer with terminal structures suitable for this invention.

[0030]How to obtain a polymer of a halogenated hydrocarbon as shown in JP, H4-132706,A as a chain transfer agent, It is the method of obtaining a polymer of a hydroxyl group end using hydroxyl group content mercaptan or hydroxyl group content polysulfide as shown in JP,S61-271306,A, JP:2594402,B, and JP,S55-47782,A etc. as a chain transfer agent.

[0031]Next, living radical polymerization is explained.

[0032]Before long, how to use radical scavengers, such as a nitroxide compound, is explained first. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (=N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, a nit ROKISHI free radical from annular hydroxamine, such as a 2,6,6-substitution-1-piperidinyloxy radical and a 2,2,5,5-substitution-1-pyrrolidinyloxy radical, is preferred. As a substituent, a with a carbon numbers [such as a methyl group and an ethyl group,] of four or less alkyl group is suitable. As a concrete nit ROKISHI free radical compound, Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, a 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A, 2, 2, 6, and 6-tetraethyl-1-piperidinyloxy radical, A, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-oxo-1-piperidinyloxy radical, A, 2, 2, 5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy radical, a 1,1,3,3-tetramethyl-2-iso indri NIROUKISHI radical, a N,N-di-tert-butylamine oxy radical, etc. are mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical etc. may be used.

[0033]The above-mentioned radical capping agent is used together with a radical generator. A resultant of a radical capping agent and a radical generator is considered that it becomes a polymerization initiator and a polymerization of an addition condensation nature monomer advances. Although both concomitant use rate in particular is not limited 0.1~10 mol of radical initiators are suitable to 1 mol of radical capping agents.

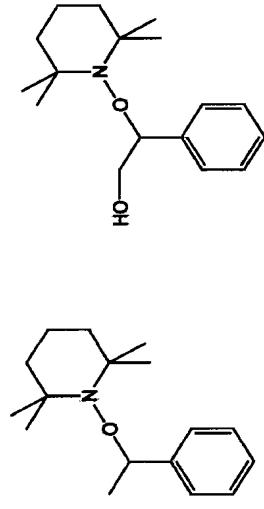
[0034]As a radical generator, although various compounds can be used, peroxide which may generate a radical is preferred under polymerization temperature conditions. Although limitation is not carried out, as this peroxide Benzoyl peroxide, Diacyl peroxide, such as lauroyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, Dialkyl peroxide, such as di-t-butyl peroxide, diisopropyl peroxi dicarbonate, There are alkyls perester, such as peroxy carbonates, such as bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxi dicarbonate, t-butyl peroxyoctoate, and t-butyl

peroxybenzoate, etc. Especially benzoyl peroxide is preferred. Radical generators, such as a radical generating nature azo compound like azobisisobutyronitrile, can also be used instead of peroxide.

[0035]An alkoxyl amine compound as shown in the following figure may be used as an initiator instead of using together a radical capping agent and a radical generator as reported by Macromolecules 1995, 28, and 2993.

[0036]

[Chemical formula 1]



When using an alkoxy amine compound as an initiator, if what has functional groups, such as a hydroxyl group that it is shown in the above figure, is used, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. If this is used for the method of this invention, the polymer which has a functional group at the end will be obtained.

[0037]Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the above-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they may be the same as that of what is used about the atom transfer radical polymerization explained below.

[0038]Next, the more desirable atom-transfer-radical-polymerization method as living radical polymerization of this invention is explained.

[0039]The organic halogenated compound which has an organic halogenated compound, especially a reactant high carbon-halogen bond in this atom transfer radical polymerization. (For example, the carbonyl compound which has halogen in an alpha position and the compound which has halogen in a benzyllic position), or a sulfonyl halide compound is used as an initiator.

[0040]If it illustrates concretely, they will be $C_6H_5-CH_2X$, $C_6H_5-O(H)XCH_3$, and $C_6H_5-O(C(X)CH_3)_2$ (however, inside of upper chemical formula, and C_6H_5 a phenyl group and X chlorine, bromine, or iodine), $R^5-C(H)(X)-CO_2R^6$, $R^5-C(CH_3)(X)-CO_2R^6$, $R^5-C(H)(X)-C(O)R^6$, $R^5-C(CH_3)(X)-C(O)R^6$ and $R^5-C(H)(X)-SO_2X$ (in each of above-mentioned formulas, as for R^5 , a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1~20, an aryl group or an aralkyl group, and X are chlorine, bromine, or iodine) etc. is mentioned.

[0041]As an initiator of living radical polymerization, the organic halogenated compound or sulfonyl halide compound which has functional groups, other than the functional group which starts a polymerization can also be used. In such a case, the vinyl-base polymer which has the structure expressed with one main chain terminal to the main chain terminal of another side by the general formula 2 in a functional group is manufactured. As such a functional group, an alkenyl group, crosslinkable silyl groups, hydroxyl, an epoxy group, an amino group, an amide group, etc. are mentioned.

[0042]What has the structure which it is not limited as an organic halogenated compound which has an alkenyl group, for example, is shown in the general formula 8 is illustrated.

[0043]

[Chemical formula 8]

$R^8R^9C(X)-R^{10}-R^{11}-C(R^7)=CH_2$

R⁷ has hydrogen or a preferred methyl group among a formula at the organic group of the carbon numbers 1~20 — R⁸ and R⁹ — hydrogen. Or the univalent alkyl group of the carbon numbers 1~20, an aryl group, an aralkyl or the thing mutually connected in the other end, and R¹⁰ — C(O)O — (ester group), —C(O) — (keto group), an amino group, an amide group, etc. are mentioned.

(group) or σ -, m -, p -phenylene group. R^1 may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20. As an example of chlorine, bromine, or iodine substituent R^8 and R^9 , as for X, hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, etc. are mentioned. R^8 and R^9 may be connected in the other end, and may form the annular skeleton.

[0043] As an example of an organic halogenated compound shown by the general formula 8 of having an alkyl group, $XCH_2C(O)C[O(CH_2)_nCH=CH_2]_2(H)$ — $C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $nCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)$ —

(3) $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$, [044]

Chemical formula 2]

(In each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20)

Chemical formulae

$$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$$

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^7)-\text{R}^{11}-\text{C}(\text{R}^8)(\text{X})\text{R}^{12}-\text{R}^9$ (9)
 (a formula — inside — R — seven — R — eight — R — nine — R — 11 — X — the
 above — the same — R — 12 — direct coupling — C — (—O—) — O — (ester group) — C(O) — (ketone
 group) or o-, m-, and p-phenylens group are expressed)

(Although R^{11} is a divalent organic group (one or more ether bonds may be included) of direct coupling or the carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, the vinyl group has combined with the carbon which has combined halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since the carbon-halogen bond is activated by the contiguity vinyl group, there may not necessarily be any necessity of having a $C(O)O$ basis, a phenylene group, etc. as R^{12} , and it may be direct coupling. When R^{11} is not direct coupling, in order to activate a

[0047] If the example of a sulfonyl halide compound of having an alkanyl group is given, $\text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2=\text{CH}_2$

$(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$, o -, m -, p - $CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$ (in each of above-mentioned formulas), Chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20, etc. X.

[0048] What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenated compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups, for example, is shown in the general formula 10 is

illustrated.

$$R^8R^9C(X)-R-10-R^{11}-C(H)(R^7)CH_2-[Si(R^{13})_2-b(Y)_b]_m-Si(R^{14})_3-a(Y)_a \quad (10)$$
 the inside of a formula, R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , and X — the same — R^{13} and R^{14} . All The alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aralkyl group, an (R) , $SiO - (R)$ is a univalent

hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and three R' being the same and differing — *** — while the Tori ORGANIC siloxy group shown is shown and R¹³ or two or more R'¹⁴ exist, they may be the same as may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is $a+mb \geq 1$.

[0049] What has further the structure shown by the general formula 11 as an organic halogenated compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups is illustrated.

卷之三

卷之三

** A method by the reaction of the olefin system polymer which has terminal structures expressed with the general formula 2, and the compound shown by the general formula 3.



(A basis which combined R¹ and R² with an ethylenic unsaturation group of a vinyl system monomer among a formula.) X expresses chlorine, bromine, or iodine.



(R expresses hydrogen or an organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) M⁺ expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium ion.

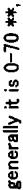
A vinyl-base polymer which has terminal structures expressed with the general formula 2, Although manufactured by method of using as an initiator an organic halogenated compound mentioned above or a sulfonyl halide compound, and polymerizing a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, or a method of polymerizing a vinyl system monomer by making a halogenated compound into a chain transfer agent, it is the former preferably.

[0056] Although not limited especially as a compound expressed with the general formula 3, as an example of R, For example, -H and -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)_nCH₃ (n expresses integer of 2-19), and -C₆H₅ and -

CH₂OH, -CN, etc. are mentioned, and it is -H and -CH₃ preferably. M⁺ is an opposite cation of a oxy anion and a lithium ion, sodium ion, potassium ion, and the 4th class ammonium ion are mentioned to alkali metal ion and a concrete target as a kind of M⁺. As the 4th class ammonium ion, tetramethyl ammonium ion, Tetraethyl ammonium ion, tetra benzylammonium ion, trimethyl dodecylammonium ion, tetrabutyl ammonium ion, dimethyl piperidinium ion, etc. are mentioned, and they are sodium ion and potassium ion preferably. 1-5 Eq of the amount of oxy anion used of the general formula 3 is 1.0-1.2. Eq still more preferably to a halogen end of the general formula 2. Although limitation in particular is not carried out as a solvent which carries out this reaction, since it is nucleophilic substitution, a polar solvent is preferred. For example, a tetrahydrofuran, dioxane, diethyl ether, acetone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoric triamide, acetonitrile, etc. are used. Although temperature which reacts is not limited generally it is 0-70 **, and in order to hold an end group of polymerization nature, 50 ** or less is preferably performed at a room temperature still more preferably.

A method of the <introduction [of an end functional group of polymer (1)] **> above-mentioned ** is explained.

** A method by a reaction of a vinyl-base polymer which has a hydroxyl group at the end, and a compound shown by the general formula 4.

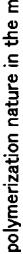


(R expresses hydrogen or an organic group of the carbon numbers 1-20 among a formula.) X expresses chlorine, bromine, or a hydroxyl group.

Although not limited especially as a compound expressed with the general formula 4, as an example of R, For example, -H and -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)_nCH₃ (n expresses integer of 2-19), and -C₆H₅ and -CH₂OH, -CN, etc. are mentioned, and it is -H and -CH₃ preferably.

[0057] An organic halogenated compound which a vinyl-base polymer which has a hydroxyl group at the end mentioned above, Or although manufactured by method of using a sulfonyl halide compound as an initiator and polymerizing a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst, or a method of polymerizing a vinyl system monomer by making a compound with a hydroxyl group into a chain transfer agent, it is the former preferable. Following methods are illustrated although a method of manufacturing a vinyl-base polymer which has a hydroxyl group at the end by these methods is not limited.

[0058](a) A method to which the compound it has a compound, and the alketyl group and hydroxyl group of polymerization nature in the monad expressed with following general formula 12 grade when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(Among the formula, R¹⁵ may have hydrogen or a preferred methyl group, and may be mutually the same at the organic group of the carbon numbers 1-20, or may differ.) R¹⁶ expresses -C(O)O- (ester group) or O-, m-, or p-phenylene group. R¹⁷ expresses the divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may have direct coupling or one or more ether bonds. As for the thing of an ester group, R¹⁶ is [an acrylate (meta) system compound and R¹⁶ of the thing of a phenylene group] the compounds of a styrene system.

http://www4.ipdl.initp.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?cijc?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.initp... 2011/02/17

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound, and the alketyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, when it expects rubber character especially, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0059](b) A method to which the compound which has the low alketyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react as the 2nd monomer after the telophase of a polymer by living radical polymerization, or the ending reaction of a predetermined monomer when compounding a vinyl-base polymer by living radical polymerization.

[0060] Although not limited especially as such a compound, a compound etc. which are shown in the general formula 13 are mentioned.



(R¹⁵ is the same as that of what was mentioned above among a formula.) R¹⁸ expresses a divalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may include one or more ether bonds.

Although not limited especially as a compound shown in the above-mentioned general formula 13, since it says that acquisition is easy, 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkyl alcohol like allyl alcohol are preferred.

(c) By a method which is indicated by JP,H4-132706,A etc. How to introduce a hydroxyl group into an end by making halogen of a vinyl-base polymer which has a carbon-halogen bond expressed with the general formula 2 obtained by atom transfer radical polymerization in at least one piece react to hydrolysis or hydroxyl group-containing compound.

(d) How to make stabilization carbonion which has a hydroxyl group which is mentioned to the general formula 14 react to a vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond expressed with the general formula 2 obtained by atom transfer radical polymerization, and to replace halogen by it.

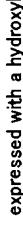
[0061]



(R¹⁸ is the same as that of what was mentioned above among a formula.) In the electron withdrawing group in which both R²³ and R²⁴ stabilize carbanion C⁻, or one side, another side expresses the alkyl group or phenyl group of hydrogen or the carbon numbers 1-10 with the above-mentioned electron withdrawing group. As an electron withdrawing group of R²³ and R²⁴, -CO₂R (ester group), -C(O)R (keto group), -CON(R₂) (amide group), -COSR (thioester group), -CN (nitrile group), -NO₂ (nitro group), etc. are mentioned. The substituent R is an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group or phenyl group of the carbon numbers 6-20, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-20, and is the alkyl group or phenyl group of the carbon numbers 1-10 preferably. Especially as R²³ and R²⁴, -CO₂R, -CO(O)R, and -CN are preferred.

(e) To the vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond expressed with the general formula 2 obtained by atom transfer radical polymerization. For example, a method of making the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act, preparing a eno rate anion, and making aldehyde or ketone react to filter an appropriate time.

[0062](f) To a vinyl-base polymer which has halogen of a polymer terminal, and at least one halogen preferably expressed with the general formula 2. How to make a hydroxyl group content carboxylate anion expressed with a hydroxyl group content oxy anion or following general formula 16 grade expressed with following general formula 15 grade react, and to replace the above-mentioned halogen by a hydroxyl group content substituent. HO-R¹⁸-O- M⁺ (15) (R¹⁸ and M⁺ are the same as that of what was mentioned above among a formula.)



(R¹⁸ and M⁺ are the same as that of what was mentioned above among a formula.) When halogen does not participate in a method of introducing a hydroxyl group like (a) - (b) in this invention directly, a method of (b) is still more preferred from a point that control is easier.

[0063] When introducing a hydroxyl group by changing halogen of a vinyl-base polymer which has at least one carbon-halogen bond like (c) - (f), a method of (f) is still more preferred from a point that control is easier.

A method of the <introduction [of an end functional group of polymer (1)] **> above-mentioned ** is explained.

** A method by a reaction with the compound which makes a diisocyanate compound react to the vinyl- system compound and R¹⁶ of the thing of a phenylene group [the compounds of a styrene system.

http://www4.ipdl.initp.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?cijc?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.initp... 2011/02/17

a hydrosilylation reaction — a hydrosilyl group can be introduced into a polymer terminal by performing a hydrosilylation reaction with a silicon compound having a hydrolytic basis and a hydrosilyl group to a polymer which has at the end the alkanyl group manufactured as mentioned above.

[0125] As a silicon compound having a hydrolytic basis and a hydrosilyl group, although limitation is not carried out, a compound shown with the following general formula 30 is mentioned. "H-[Si(R³)₂-b(Y')_bO]



the inside of a formula, R³, and R⁴ — each — an alkyl group of the carbon numbers 1-20. An aryl group of the carbon numbers 6-20, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-20. Or (R')³Si — (R') is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and three R' being the same and differing — *** — when the Tori ORGANIC siloxy group shown is shown and R³ or two or more R⁴ exist, they may be the same and may differ. Y' shows hydrolytic bases other than a hydroxyl group, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+m>1. Among these, a thing of m=0 is preferred.

[0126] As Y', although limitation is not carried out, a keto OKISHIMO group, an acyloxy group, an alkoxy group, an amido group, aminoxyl, an amino group, an alkenoxy group, a halogen group, hydrogen, etc. are mentioned. Among this, a halogen group is preferred. As further example of such a silicon compound, dialkyl chlorosilane, especially dimethylchlorosilane are preferred.

[0127] The quantity, in particular to which the silicon compound having a hydrolytic basis and a hydrosilyl group is made to react to the polymer which has an alkanyl group at the end is not limited. When using the compound which has only one hydrosilyl group, equivalent weight may be sufficient to an alkanyl group, but since coupling may be carried out by a hydrosilylation reaction when using the compound which carries out two or more owners of the hydrosilyl group, it is preferred to use an excessive quantity. A hydrosilylation catalyst is added in order to advance a hydrosilylation reaction more nearly promptly. As such a hydrosilylation catalyst, radical initiators, such as organic peroxides and an azo compound, and a transition metal catalyst are mentioned.

[0128] As a radical initiator, there is no restriction in particular and various kinds of things can be used. If it illustrates, di-t-butylperoxide, 2,5-dimethyl-2,5-Jl (t-butylperoxy) hexane, 2,5-dimethyl-2,5-Jl (t-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl peroxide like dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-bis (t-butylperoxy)isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, m-chlorobenzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, dicarboxylic acid like lauryl peroxide, Peroxy-acid ester like benzeneoic acid-t-butyl, fault Jl diisopropyl carbonate, Peroxyketal like peroxy dicarbonate like fault Jl di-carbonate 2-ethylhexyl, 1,1-Jl (t-butylperoxy) cyclohexane, and 1,1-Jl (t-butylperoxy)-3,35-trimethylcyclohexane, etc. are mentioned.

[0129] As a transition metal catalyst, for example A platinum simple substance, alumina, silica, A complex with a thing which made carriers, such as carbon black, distribute a platinum solid, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramine complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, IrCl₃, RuCl₃, AlCl₃, FeCl₃, PdCl₂-H₂O, NiCl₂, TiCl₄, etc. are mentioned. These catalysts may be used independently, and even if they use two or more kinds together, they are not cared about.

Although there is no restriction in particular as a catalyst amount, it is good to use in the range of 10⁻³ - 10⁻⁶ mol to 1 mol of alkanyl groups of the (A) ingredient often [using in the range of 10⁻¹ - 10⁻⁸ mol], and preferably, if less than 10⁻⁸ mol, hardening will not fully advance. Since a hydrosilylation catalyst is expensive, it is preferred that more than 10⁻¹ mol does not use.

[0130] A hydrosilylation reaction is not cared about even if a non-solvent also uses a solvent. Although common organic solvents, such as a hydrocarbon system solvent, an ether system solvent, and ester solvent, can be used as a solvent, since the thing with the ligating property to transition metals, such as an amine system and a phosphine system, may reduce catalytic activity when using a transition metal catalyst, it is not preferred.

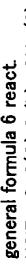
[0131] Although the reaction temperature in particular of a hydrosilylation reaction is not limited, usual [0-250 ** of / 20-150 ** of] is most preferably performed at 40-120 **.

<Hydrosilylation reaction> If the hydrolytic basis content of those other than the hydroxyl group of the silyl group of the polymer terminal manufactured as mentioned above is hydrolyzed, it is convertible for a silanol group. [0132] What is necessary is not to carry out limitation, when a hydrolytic basis is hydrogen, but just to carry group.

out using a publicly known method. For example, it is made to react with buffer solution under Pd/C catalyst existence (J, the method of making it react to buffer solution, etc. can be used under Org.Chem., 31,885 (1966), or a platinum catalyst.).

[0133] When hydrolytic bases are a halogen group, especially chlorine, limitation is not carried out, but generally hydrolysis is preferably performed in 0-60 ** under existence of a base like the sodium bicarbonate used in order to neutralize the chloride by which it is generated.

The vinyl-base polymer which has an acrylic functional group, It can manufacture by making the silicon compound expressed in invention of an acrylic functional group, It can manufacture by making the silicon compound expressed in at least one end manufactured as mentioned above as vinyl-base polymer (II) which has a silanol group by the general formula 6 react.



(Among a formula, R is chosen independently of the halogenated hydrocarbon group which has a hydrocarbon group which has a carbon atom of 1-14, or a carbon atom of 1-10, and X is a hydrolytic basis, and G is an alkylene oxide group which has a carbon atom of 1-4, and L is chosen from the organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.

In the general formula 6, although limitation is not carried out, G—CH₂O⁻, -CH₂CH₂O⁻, - It is expressed by the formula chosen from the group which comprises CH₂CH₂CH₂O⁻ and -CH₂CH(CH₃)CH₂O⁻, and, as for L, it is preferred to be chosen from a hydrogen atom or a methyl group.

[0134] In this reaction, X is a basis which condenses with the silanol group of polymer (II), can form siloxane (namely, Si—O—Si) combination, or can hydrolyze and can form a SiOH group. And the compound expressed with the general formula 6 or its hydrolyze condenses with SiOH of silanol functionality vinyl-base polymer (II), and forms a siloxane bond. X basis is chosen from the hydrolytic basis described above in relation to the silicon compound having the hydrolytic basis used in order to manufacture silanol functionality vinyl-base polymer (II) and a hydrosilyl group. X is chlorine preferably and especially a desirable silicon compound is either 3-AKURIRUOKISHI propyldimethylchlorosilane or 3-metacryloxy propyldimethylchlorosilane.

[0135] This reaction is typically performed in an organic solvent solution (for example, a tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, chloroform, toluene, hexane, or those mixture). It depends on each X basis for the reaction temperature used for this condensation, because, a temperature high [although X basis of a certain kind reacts easily at a room temperature] in order that the thing of other kinds may complete a reaction — or it is because even a condensation catalyst is needed. The specific combination demanded is within the limits of a person's skilled in the art knowledge, and the optimal combination is easily determined by the experiment as a mold. In a certain desirable embodiment, X is chlorine, and generally a subsequent reaction is performed in existence of an acid acceptor, for example, pyridine, triethylamine, and diethyl amine, in order to neutralize the chloride produced as a by-product. In this embodiment, reaction temperature is 0-100 ** preferably.

The hardenability constituent which consists of polymer (I) explained below to < Hardenability constituent explanation> in the above of this invention and a cyanoacrylates system compound is explained. As a cyanoacrylate system compound in <cyanoacrylate> this invention, Although not limited in particular, it is raised that it is generally used as the main ingredients of cyanoacrylate adhesive, and as an example, Methyl of 2-cyanoacrylic acid, ethyl, chloroethyl, n-propyl, i-propyl, allyl, propargyl, n-butyl, i-butyl, n-pentyl, n-hexyl, cyclohexyl, a phenyl, tetrahydrofuryl, Heptyl, 2-ethoxyethyl, n-octyl, n-nonyl, oxo nonyl, n-decy, n-dodecyl, 2-ethoxyethyl, 3-methoxy butyl, 2-ethoxy-2-ethoxyethyl, butoxy-ethoxy-ethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, hexafluoro isopropyl, methoxy ethyl, Propoxyethyl, isopropoxy ethyl, butoxyethyl, hexyloxyethyl, 2-ethoxyethoxyethyl, hexyloxyethoxyethyl, 2-ethoxyethoxyethyl, Ester, such as methoxy propyl and methoxy propoxypropyl, methoxy propoxypropoxypropyl, ethoxypropoxy, and ethoxypropoxypropyl, is raised.

[0136] The desirable alkoxy alkyl 2-cyanoacrylate used for this invention is methoxy ethyl 2-cyanoacrylate and ethoxy 2-cyanoacrylate.

[0137] The following is mentioned as an example of the boron trifluoride complex salt which is anionic polymerization inhibitor used. Namely, although the complex salt of water, acetic acid, wood ether, diethyl ether, dibutyl ether, t-butylmethyl ether, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, phenol, a methylsulfide, etc. and boron trifluoride is mentioned, it is not restricted to these, and these can also be mixed and used. Things desirable for this invention in the boron trifluoride complex salt as anionic polymerization inhibitor used for this invention are boron trifluoride alcoholic complex salt and a boron trifluoride ether complex. In this invention, the loadings of anionic polymerization inhibitor receive an

adhesive composition. Since viscosity degradation will take place easily if it is preferred that it is 50–100 ppm and there are few loadings of anionic polymerization inhibitor than 50 ppm, and adhesion speed degradation will take place easily if 100 ppm is exceeded on the other hand, sufficient preservation stability is not acquired.

A hardening accelerator may be added in <hardening-accelerator> this invention.

[0138] As a hardening accelerator used for this invention, crown ether, its analog (henceforth a "crown compound"), polyalkylene oxide, and its derivative (henceforth "an alkylene oxide derivative") are preferred. A kind selected from those compounds or two sorts or more are used. The above-mentioned hardening accelerator is explained in detail below.

The oxygen atom of crown compound crown ether has the character to arrange inside a ring and to take metal ion or organic ion into the center section or its upper and lower sides by a coordinate bond. The most typical crown ether is the 18-crown 6 (annular hexamer of ethylene oxide). Here, 18 shows the number of a ring and 6 shows the number of oxygen. A typical crown ether compound and its structure, it is shown in the total theory (James J. Christensen, Delbert J. Eatough, Reed M. Izatt, Chemical Reviews 1974, Vol 74, No.3351–384) given in a chemical review magazine. In this invention, all of these compounds can use it, and also it is a compound which has macrocyclic polyether structure other than these and is the so-called crown compound of a broad sense of the structure where metal ion and organic ion can be taken in selectively, it is usable. The compound in part or all replaced by nitrogen, sulfur, a phosphorus, boron, etc., for example, dithia 15-crown etc., can use oxygen of crown ether as crown compounds of this invention. The portion of the ethylene of crown ether is not necessarily restricted only to ethylene. For example, a benzo basis, a cyclohexyl group, a DEKARIRU group, a naphtho group, a methylbenzo basis, A butylbenzo basis, a vinylbenzo basis, a butyl cyclohexyl group, a oxyhexane group, The part may be replaced by a methylene group, a trimethylene group, a tetramethylene group, pentamethylene group, etc., and, Or a part of hydrogen of ethylene may be the analog replaced by the methyl group, the ethyl group, the propyl group, the butyl group, the acetyl group, the phenyl group, the oxy gene group, and the fluoro group. For example, all of the crown ether indicated as an anionic polymerization accelerator, in JP-H5-331422,A and the Syros crown compound are usable as a hardening accelerator of this invention.

Especially in polyalkylene oxide derivative this invention, various kinds of polyalkylene oxide and its derivative can be used, without being limited. For example, all of the polyalkylene oxide currently indicated by JP-S60-26513 B, JP-H-43790 B, JP-S63-128088 A, and JP-H3-167279 A and its derivative are usable.

The following is mentioned as the example.

[Polyalkylene oxide] A diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Poly 1,3-propylene glycol, poly trimethylene oxide, polytetramethylene oxide, Polyepichlorohydrin, poly 3,3-bis(chloromethyl)butylene oxide, A polytetramethylene ether glycol, poly 1,3-dioxolane, Poly/glycerin, such as poly 2,2-bis(chloromethyl)propylene oxide, ethylene oxide propylene oxide block polymer, diglycerol, triglycerol, and tetraglycerin, a formaldehyde condensation product, an acetaldehyde condensation product, a trioxane polymer, etc. Various kinds of polyalkylene oxide marketed as a poly for polyether type urethane hardening is also usable as a hardening accelerator of this invention.

[Polyalkylene oxide derivative] As a typical polyalkylene oxide derivative, the ether of ester of the above-mentioned polyalkylene oxide and acid, the above-mentioned polyalkylene oxide, and a hydroxy group content compound, etc. are mentioned, and they are used preferably. Polyalkylene oxide derivatives, such as the compound currently indicated by JP-H4-248886 A, for example, the resultant of isocyanate ethyl methacrylate and a polyethylene glycol, etc., are also suitably used as a hardening accelerator of this invention. Without being limited to them, if what has various substituents in a molecular terminal the thing which has other bond parts inside polyalkylene oxide, etc. have polyalkylene oxide structure inside a molecule, it is usable as a hardening accelerator of this invention. As acid which can constitute the above-mentioned ester, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, pivalic acid, pentanoic acid, n-hexanoic acid, 2-methoxy pentaenoic acid, n-octanoic acid, n-decano IKKU acid, Lauric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, cyclohexylcarboxylic acid, Cyclopentylcarboxylic acid, cyclopropylcarboxylic acid, acrylic acid, Methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, naphthenic acid, betaraphthyl carboxylic acid, p-toluenecarboxylic acid, furancarboxylic acid, Succinic acid, glutaric acid, adipic acid, sebatic acid, butane tetra carboxylic acid, aconic acid, propane-1,2,3-tricarboxylic acid, citrate, orthophthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, etc. can be mentioned. And as an example of ester as a polyalkylene oxide derivative, the following are mentioned, for example. [1]

Polyethylene glycol monoalkyl ester, polyethylene glycol dialkyl ester, polypropylene glycol dialkyl ester, for example, ester, such as acetate, bird FURUO acetate, laurate, stearate, olate, and methacrylate), etc. [2]

The polyalkylene oxide addition (as an alkylene, they are ethylene, propylene, etc., for example) of bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, trimethylolpropane, glycerin, adipic acid, trimellitic acid, an isocyanate compound, phosphoric acid, and silicic acid, etc. [3] Polyoxymethylene sorbitan ester, tetraoleic acid-polyoxyethylene sorbitol, a poly(polyoxymethylene) sila rate, poly (polyoxymethylene) phosphate (as an alkylene, they are ethylene, propylene, etc., for example) etc. As a hydroxy group content compound which can constitute the above-mentioned ether, Methanol, ethanol, propanol, isobutanol, a hexanol, Cyclohexanol, 2-heptanol, decanol, lauryl alcohol, Cecil Al Kohl, stearyl alcohol, oleyl alcohol, phenol, The alpha-naphthol, the beta-naphthol, cresol, t-butylphenol, Octylphenol, nonyl phenol, p-chlorophenol, resol, Bisphenol A, 2-chloroethanol, ethylene cyanohydrin, Trifluoroethanol, benzyl alcohol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol.

glycerin, sorbitol, hydrogenation bisphenol A, trimethylolpropane, etc. can be mentioned. And as an example of the ether as a polyalkylene oxide derivative, the following are mentioned, for example. [1] Diethylene-glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol dialkyl ether, dipropylene glycol monoalkyl ether, dipropylene glycol dialkyl ether (as alkyl, they are methyl, ethyl, propyl, butyl, etc., etc. [2] polyethylene-glycol monoalkyl ether, polyethylene-glycol dialkyl ether (as alkyl — for example, methyl, etc., butyl, lauryl, oleyl, etc.; Polypropylene-glycol monoalkyl ether, Polypropylene-glycol dialkyl ether (as alkyl, they are methyl, ethyl, propyl, butyl, lauryl, oleyl, perfluoroalkyl, etc., etc.) [3]

Polyethylene-glycol mono- aryl ether, polyethylene-glycol diaryl ether (as aryl, they are for example, an octylphenyl, a nonylphenyl, etc.), etc. As these polyalkylene oxide and a derivative of those, that ranges of the molecular weight of whose are 100–10000 is preferred. This is for a hardening facilitatory effect to fall, since a with a molecular weight of less than 100 thing has few hardening facilitatory effects, and it will become difficult to dissolve in 2-cyanoacrylate if a molecular weight exceeds 10000.

[0139] An addition with a hardening accelerator preferred in an adhesive composition of this invention is 0.01 to 10% (preferably 0.1 to 1%), when using the above-mentioned alkylene derivative 0.001 to 1% (preferably 0.01 to 0.1%), in using the above-mentioned crown compound. When an addition of a hardening accelerator may become insufficient [less than a mentioned range / fast curability] and an addition exceeds a mentioned range, there is a possibility that the preservation stability of a constituent may fall. [0140] As a hardening accelerator usable in addition to the above, annular sulfur compounds etc. which have polysulfide combination and an ether bond are mentioned, for example into [given in JP-S59-64681,A] a molecule. When using these annular sulfur compounds as a hardening accelerator, it is preferred to make that, addition into 0.001 to 5% (preferably 0.01 to 0.5%).

In <softening agent> this invention, a softening agent may be added apart from polymer (1). What does not have an adverse effect on performance of cyanoacrylate adhesive exceptionally as a softening agent used for this invention is mentioned, and although the following compounds are illustrated concretely, it is not restricted to these.

As a plasticizer phosphoric ester system, there are tributyl phosphate, phosphoric acid bird 2-ethylhexyl, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, etc., and as a phthalic acid ester system, Dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diheptyl phthalate, Di-n-octyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate, phthalic acid diisonyl ester. There are phthalic acid octyldecyl, diisodecyl phthalate, phthalic acid butylpentyl, etc., there are dibutyl sebacate, sebatic acid 2-ethylhexyl, etc. as a sebatic acid ester system, and acetyl/citrate etc. are mentioned as an oxy acid ester system.

As ester which has acyl acid or methacrylic acid residue as a dipentaerythritol hexaacrylate which furthermore as polyfunctional compound alcohol residue, Dipentaerythritol triacrylate (as a commercial item, it is KAYARAD D-330; Nippon Kayaku make), Dipentaerythritol tetraacrylate (as a commercial item, it is KAYARAD D-320; Nippon Kayaku make), Dipentaerythritol pentaacrylate (as a commercial item, it is KAYARAD D-310; Nippon Kayaku make), and dipentaerythritol hexaacrylate (as a commercial item, it is KAYARAD DPH; Nippon Kayaku make), Denaturation dipentaerythritol hexaacrylate which furthermore denaturalized dipentaerythritol by a caprolactone (as a commercial item, it is KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60, KAYARAD DPCA-120; the Nippon Kayaku make etc. are mentioned. As an example of a polyfunctional compound which it has three or more pieces in intramolecular, an acyl group or a methacryloyl group (based ester is called acrylate (meta), acrylate, pentaerythritol bird (meta) and is good in an acryloyl group (meta)), Trimethylolpropane bird (meta) acrylate, pentaerythritol bird (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, urethane (meta) acrylate, pentaerythritol denaturation poly(meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, pentaerythritol citrate among these. A plasticizer is Polymer polycarbonate diol, polyester polyol, etc. are mentioned. Desirable softening agents are dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and acetyltributyl citrate among these. A plasticizer is preferred on the basis of both total quantity, and loadings to 2-cyanoacrylate of a softening agent used for this invention are 10 weight % – 30 weight % still more preferably 5 weight % – 40 weight %. If there are few

loadings of a plasticizer than 5 weight %, sufficient reinforcing effect will not be acquired according to poor pliability, but if 40 weight % is exceeded on the other hand, it will come to cause delay and poor intensity of adhesion speed.

In accordance with a conventional method of a cyanoacrylate system hardenability constituent, radical polymerization inhibitor shown in the following as a request ingredient, an initiator, a thickening agent, and other additive agents can be suitably blended with a hardenability constituent of <other additive agent> this invention.

As radical polymerization inhibitor for improvement in radical-polymerization-inhibitor storage stability, hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, etc. are added, for example.

Organic peroxide, such as hydroperoxide, peroxy ester, ketone peroxide, peroxy ketal, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, and peroxy dicarbonate, is added as an initiator radical initiator.

It can also be considered as the liquid which dissolves or distributes the homopolymer of acrylate or a copolymer, acrylic rubber, a cellulose, silica, etc. in some numbers (meta), and has viscous liquid or

thixotropy as a thickening agent thickening agent, for example.

In addition to this, a color and paints, a diluent, etc. can also be blended.

The hardenability constituent by <use> this invention is not limited although preferably used for adhesives, especially an instantaneous adhesive. As a hardened material of fast curability, it is usable for various uses.

[0141] As description of the hardened material of the hardenability constituent of this invention, it can create broadly from a rubber-like thing to a resin-like thing according to the molecular weight and principal chain skeleton of a polymer. Therefore, as a concrete use of the hardenability constituent of this invention, a sealing material, an adhesive material, elastic adhesives, a paint, powder coatings, foam, the potting material for electric electrons, a film, a gasket, a resist, various molding materials, artificial marble, etc. can be mentioned in addition to the above-mentioned adhesives.

[0142]

[Working example] Although the concrete embodiment of this invention is shown below, this invention is not limited to the following embodiment. The GPC measurement in an embodiment used the polystyrene gel column by having made chloroform into the mobile phase, and the value of the molecular weight was calculated with the polystyrene reduced property.

the example of manufacture — the ligand and the diethyl-2,5-dibromo horse mackerel peat were used as the initiator for pentamethyl diethylenetriamine by having made the first copper into the catalyst 1 bromination, butyl acrylate was polymerized, and the poly (butyl acrylate) which has a bromine group in the both ends of the number average molecular weight 10000 and molecular weight distribution 1.12 was obtained. 1.64 g of methacrylic acid potassium salt was added to this polymer 20.0g, and it stirred for two days at the room temperature. The reaction mixture was diluted with ethyl acetate (50mL), and the insoluble part was filtered. Filtrate was further diluted with ethyl acetate (150mL), and it washed by water and brine.

The poly (butyl acrylate) which has a methacryloyl group in both ends was obtained by drying an organic layer by Na_2SO_4 , and carrying out decompression distilling off of the volatile matter content. The number of the methacryloyl groups introduced per one molecule of polymers was 1.52 by ^1H NMR analysis. It hardened, when the polymer obtained in the example 1 of embodiment 1 manufacture and the commercial cyanoacrylate system instantaneous adhesive were mixed and having been exposed into the air. The hardened material had pliability.

[Effect of the Invention] The hardenability constituent of this invention can generally give pliability and also rubber elasticity to a hard and weak cyanoacrylate system hardened material by containing the vinyl-base polymer which has an acrylic functional group at the end. Preferably, living radical polymerization, especially since it is preferably manufactured by atom transfer radical polymerization, the polymer of this invention can control the above polymers better, and can manufacture them. The instantaneous adhesive which has such the characteristic is a very effective thing which it is broadly used in further many uses from the conventional thing, and can be used also not only in the various industrial worlds but in an ordinary home.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119350

(P2000-119350A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 290/02
C 0 9 D 4/06
C 0 9 J 4/04
// C 0 8 F 4/06
8/42

識別記号

F I
C 0 8 F 290/02
C 0 9 D 4/06
C 0 9 J 4/04
C 0 8 F 4/06
8/42

テーマコード*(参考)
4 J 0 1 5
4 J 0 2 7
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数25 O.L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-292671

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22) 出願日 平成10年10月15日 (1998.10.15)

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

(72) 発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含むシアノアクリレート系硬化性組成物を提供することにより、従来の固くてもろい2-シアノアクリレート系硬化性組成物に柔軟性を付与することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)

このビニル系重合体(I)の重合体主鎖は、限定はされないが、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式1



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物。

【請求項2】一般式1中のRが、水素またはメチル基である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを重合して製造されることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体(I)の重合体主鎖がスチレン系重合体である請求項3記載の硬化性組成物。

【請求項6】ビニル系重合体(I)の数平均分子量が3000以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】ビニル系重合体(I)のゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】ビニル系重合体(I)が、リビングラジカル重合により製造されるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項9】リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項8記載の硬化性組成物。

【請求項10】原子移動ラジカル重合の触媒である金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体であることを特徴とする請求項9記載の硬化性組成物。

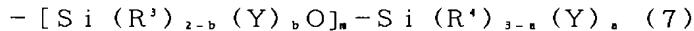
【請求項11】原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】ビニル系重合体(I)が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項13】ビニル系重合体(I)が、一般式2

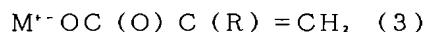


(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不*



(式中、R³およびR⁴は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアルキル基、または(R')₃Si-)

*飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で表される化合物との反応により製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10 【請求項14】ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4

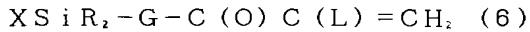


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で表される化合物との反応により製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項15】ビニル系重合体(I)が、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を

20 反応させ、残存イソシアネート基と一般式5 $\text{HO}-\text{R}'-\text{OC(O)C(R)} = \text{CH}_2 \quad (5)$ (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で表される化合物との反応により製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項16】ビニル系重合体(I)が、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)Iに一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造されることを特徴とする請求項1～12記載のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

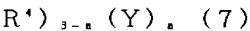


(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

【請求項17】一般式6のGが $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}$

40 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}$ (CH_3)₂ $\text{CH}_2\text{O}-$ から成る群より選択され、さらにLが水素原子またはメチル基より選択される請求項16に記載の硬化性組成物。

【請求項18】ビニル系重合体(I)のシラノール基が一般式7で示されることを特徴とする請求項16又は17に記載の硬化性組成物。



(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、

3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよ

50 い)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R'ま

たはR⁴が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基を示す。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m-b≥1であることを満足するものとする。)

【請求項19】シラノール基が一般式7においてm=0である場合の請求項19記載の硬化性組成物。

【請求項20】ビニル系重合体(I1)が、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体と、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応をおこなった後、加水分解性基の加水分解をおこなってシラノール基に変換することにより製造されるものであることを特徴とする請求項16~19のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項21】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランであることを特徴とする請求項20記載の硬化性組成物。

【請求項22】硬化促進剤を含有することを特徴とする請求項1~21のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項23】硬化促進剤がクラウンエーテル類およびその類縁体、ポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体から選択されたものであることを特徴とする請求項22記載の硬化性組成物。

【請求項24】柔軟化剤を含有することを特徴とする請求項1~21のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項25】請求項1~21のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体及びシアノアクリレート系化合物を含有する硬化性組成物及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】2-シアノアクリレートを主成分とするシアノアクリレート系接着剤は、主成分の2-シアノアクリレートが微量の水分または塩基性物質の存在により、容易にアニオン重合して急速に硬化するという性質を利用するものであり、瞬間接着剤として広く各種産業界、医療分野、レジャー分野、更には一般家庭においても使用されているものである。しかしながら、一般に市販されているシアノアクリレート系接着剤は、瞬間にガラス、金属、プラスチック、木、織物、紙等を接着するという便利な特性を持つ反面、一般的には以下の様な種々の欠点を潜在させている。

【0003】<欠点1>刺激臭を有している為、接着剤を多量に用いる接着作業において、換気が不良であると不快感を感じることがある。

【0004】<欠点2>揮発した2-シアノアクリレートが大気中の水分で重合し、白い粉となって被着体の接

着部周辺に付着して(白化現象)、被着体の外観を損ねたり、電気・電子部品の接着に適用された場合、接点部への白色粉の付着が接点不良を引き起こすことがある。

【0005】<欠点3>硬化物が硬いため、被着体が柔軟である場合に被着体の屈曲を阻害する恐れがある。

【0006】それらの欠点を解消するため種々の提案が従来からなされており、刺激臭および白化現象の改善としては、原料の2-シアノアクリレートとしてメトキシエチル2-シアノアクリレート、エトキシエチル2-シアノアクリレート等のアルコキシアルキル2-シアノアクリレート、更にはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレート等を用いることが提案されている。例えば、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートにアルキル2-シアノアクリレートを併用する方法(特公平1-24190)、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートにトリクロルトリフルオロエタンを併用する方法(特公昭62-47462)、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートにラジカル重合禁止剤、アニオン重合禁止剤を併用する方法(特公昭58-53676)、シアノアセテート含有量5重量%以下、アルコール含有量5重量%以下および水分含有量0.02~0.2重量%であるアルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートにアニオン重合防止剤を併用する方法(特開昭55-151074)、2-アルコキシエチルシアノアセテート含有量0~5重量%および2-アルコキシエタノール含有量0~5重量%であるアルコキシアルキル2-シア

ノアクリレートにラジカル重合禁止剤およびアニオン重合禁止剤を併用含有する方法(特開昭54-97636)等が提案され、それらにより刺激臭および白化現象の低減されたシアノアクリレート系接着剤が一部上市されている。しかしながら、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートまたはテトラヒドロフルフリル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤は、その他の或いは汎用の2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤に比較して保存安定性が良好であるとは言えないものである。一方、

シアノアクリレート系接着剤組成物の安定性を高める方法として、各種各様の安定剤、重合禁止剤が提案され、その中には三フッ化ホウ素および三フッ化ホウ素錯塩(以下それぞれBF₃およびBF₂錯塩ともいう)から選ばれた化合物とBF₃以外の酸性ガスおよび特定化合物を使用する方法(特開昭62-100568)、ホウフッ化水素酸を使用する方法(特開平3-7786)等も提案されているが、これらの方法も、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤に対しては必ずしも有効なものであるとは言えないものである。従って、アルコキシアルキル2-

シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤は刺激臭および白化現象を改善するものとして期待されながら、汎用タイプの瞬間接着剤より保存安定性が悪いため接着剤の販売方法が著しく限定され、用途も工業用に留まらざるを得ないというものであった。

【0007】さらに、シアノアクリレート系接着剤に柔軟性を付与する方法としても、可塑剤（特開平2-34678）、ポリマー（特開平2-34678、特開平5-247409）または多官能化合物（特開平6-145605、特開平6-145606）等の柔軟化剤を添加する方法が提案されている。刺激臭、白化現象、柔軟性を同時に解決するためには、上記の技術を組み合わせてシアノアクリレート系接着剤とすることが考えられるが、前記した様に、アルコキシアルキル2-シアノアクリレートを成分とするシアノアクリレート系接着剤自体保存安定性に優れたものではなく、それに以上の様な化合物を添加して得られる接着剤は保存安定性がさらに悪くなるうえに、接着速度もやや遅いという点も加わり、接着剤の使用方法及び使用者あるいは販売方法及び販売者が、前記したものより更に限定され、用途も工業用に限定せざるを得ないものである。これらの問題点を解決する方法としては、特開平10-176142に開示されているものがあるが、柔軟性の付与、更にはゴム弾性の付与という点においては不十分である。

【0008】一方、分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリブロビレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカブロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0009】ビニル系重合体、特に（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。

【0010】しかし、アルケニル基を末端に有する（メタ）アクリル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0011】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両

末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0012】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを

10 硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などをを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0013】しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

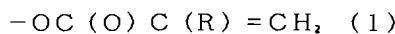
【0014】さらに、ラジカル重合活性のあるアクリル官能性基を、ラジカル重合により重合される（メタ）アクリル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端にアクリル官能性基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

【0015】

30 【発明が解決しようとする課題】シアノアクリレート系接着剤は瞬間接着剤として工業用だけではなく、一般消費者にも利用されているものであり、硬化物に柔軟性がある瞬間接着剤は工業用のみでなく一般消費者も待望しているものであり、工業界においても保存安定性と接着速度の更なる改良が要求されているものである。従来の2-シアノアクリレートも、上記の通り多くの問題点をかかえている。本発明は、硬化物が柔軟であるシアノアクリレート系瞬間接着剤を提供することを課題とする。

【0016】

40 【課題を解決するための手段】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体（I）及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。

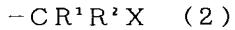


（式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

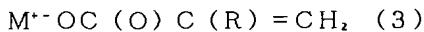
このビニル系重合体（I）の重合体主鎖は、限定はされないが、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからな

る群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ビニル系重合体(I)のゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0017】ビニル系重合体(I)は、リビングラジカル重合で製造することが好ましく、原子移動ラジカル重合により製造することが更に好ましい。ビニル系重合体(I)は、限定はされないが、一般式2



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行う方法等によって製造することが好ましい。

【0018】さらに、本発明では上記組成物に硬化促進剤が併用されていることが好ましい。また本発明は、本発明の硬化性組成物を用いた接着剤でもある。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式1で表される基を1分子あたり少なくとも1個分子末端に有するビニル系重合体(I)及びシアノアクリレート系化合物を主成分とする硬化性組成物である。



(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。)

まず、以下に重合体(I)について説明する。

<<重合体(I)>>

<重合体(I)の主鎖>重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ベンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-

ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、マー(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸バーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロメチル-2-バーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-バーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；バーフルオロエチレン、バーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、メタ(アクリル)系モノマー、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重

量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0020】重合体(I)の分子量分布、すなわち重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0021】重合体(I)の分子量については特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

＜重合＞本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0022】「一般的なラジカル重合法」は簡単な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0023】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得ら

れないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトボルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0027】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskilら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science)1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromo

molecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0028】本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0029】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0030】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0031】次に、リビングラジカル重合について説明する。

【0032】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O-)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ビペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ビロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ビペリジニルオキシラジカル、2, *

12
* 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ビペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ビロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソイソンドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-t-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

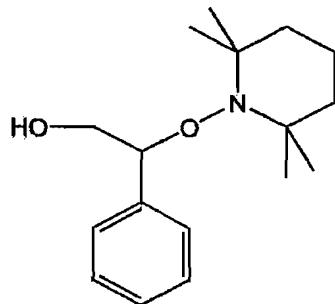
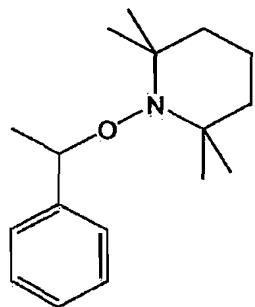
【0033】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0034】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるバーオキシドが好ましい。このバーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルバーオキシド、ラウロイルバーオキシド等のジアシルバーオキシド類、ジクミルバーオキシド、ジ-t-ブチルバーオキシド等のジアルキルバーオキシド類、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート等のバーオキシカーボネート類、t-ブチルバーオキシオクトエート、t-ブチルバーオキシベンゾエート等のアルキルバーエステル類等がある。特にベンゾイルバーオキシドが好ましい。さらに、バーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0035】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0036】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有す

るものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を

$$2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O} \\ (\text{CH}_2)_n-\text{S}i(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2,$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)₂Si (OC₆H₅)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₂Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₂Si (OC₆H₅)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄- (CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃

$$(R^{14})_{3-8}(Y)_8 Si - [OSi(R^7)] - R^{11} - C(R^4)(X) - R^{12}$$

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、
 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$,
 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$

(X) - CO₂R、(CH₃O)₂S i (CH₂)₃C
 (H) (X) - C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₂)₃S i
 (CH₂)₃C (H) (X) - C₆H₅、(CH₃O)₂S i
 (CH₂)₃C (H) (X) - C₆H₅、(CH₃O)₂(C
 H₃) S i (CH₂)₃C (H) (X) - C₆H₅、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ
 素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、ア
 ラルキル基)等が挙げられる。

【0050】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$$\text{HO} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{X})$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようないわゆる例示される。

$$* (X) - C_6H_4 - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_3 Si(OCH_3)_3, \text{ o, m, } p - XCH_2 - C_6H_4 - O - (CH_2)_3 Si(OCH_3)_3, \text{ o, m, } p - CH_3C(H)(X) - C_6H_4 - O - (CH_2)_3 Si(OCH_3)_3,$$

$$\text{o, m, } p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{Si(OCH}_3\text{)}_3, \text{o, m, } p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{Si(OCH}_3\text{)}_3, \text{o, m, } p-\text{CH}_3\text{C(H)(X)}-\text{C}_6\text{H}_4,$$

10 $\text{--O--}(\text{CH}_2)_2\text{--O--}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{o, m, p--CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)--C}_6\text{H}_4\text{--O--}$
 $(\text{CH}_2)_2\text{--O--}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素) 等が挙げられる。

【0049】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式11で示される構造を有するものが例示される。

$$\text{---CH}_2\text{---C(H)}\text{---}$$

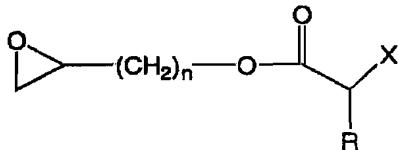
$$\text{H}_2\text{N} = (\text{CH}_2)_5 = \text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})(\text{B})(\text{X})$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

[0051]

【化4】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)この重合法を用いてビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いる。生成末端を2

40 つ有する重合体が得られる。それらの具体例としては、
 $\text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X}, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}-\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{o}-, \text{m}-, \text{p}- (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3),$

(ただし、上記式中、C₆H₄はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

$$\begin{aligned}
 & \text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{H}) \\
 & (\text{X})-\text{CO}_2\text{R}, \text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{X})-(\text{C} \\
 & \text{H}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}, \text{RC(O)}-\text{C}
 \end{aligned}$$

$$50 \quad (\text{H}) \quad (\text{X}) - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \quad (\text{H}) \quad (\text{X}) - \text{C} \quad (\text{O})$$

R、 $RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R$

(上記式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリル基またはアラルキル基を表す。nは0~20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)

$XCH_2-C(O)-CH_2X, H_3C-C(H)(X)-C(O)-C(H)(X)-CH_3, (H_3C)_2C(X)-C(O)-C(X)(CH_3)_2, C_6H_5C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5$

(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0~20の整数を表す)

$XCH_2CO_2-(CH_2)_n-O-COCH_2X, CH_3C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-O-CO(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-O-CO(X)(CH_3)_2$

(上記式中、nは1~20の整数を表す)

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X, CH_3C(H)(X)C(O)C(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)C(O)C(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XCH_2CO_2-C_6H_4-O-COCH_2X, o-, m-, p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6H_4-O-CO(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X$

(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビビリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ベントメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0052】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

【0053】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブロバノール、イソプロバノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゼニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、ブロビレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0054】この重合は、限定はされないが、0~200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150°Cの範囲である。

<重合体(1)の末端官能基の導入の概要>以下に、重合体(1)の末端官能基の導入について説明する。

【0055】本発明の重合体(1)の末端に一般式1で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

30 ①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。

$-CR^1R^2X \quad (2)$

(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

$M^+OC(O)C(R)=CH_2 \quad (3)$

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

40 ②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。

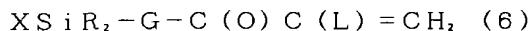
$XC(O)C(R)=CH_2 \quad (4)$

(式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。 $HO-R'-OC(O)C(R)=CH_2 \quad (5)$ (式中、Rは水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。R'は炭

素数2～20の2価の有機基を表す。)

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)に一般式6で表わされるケイ素化合物を反応による方法。

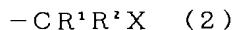


(式中、Rは1～14の炭素原子を有する炭化水素基または1～10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1～4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1～20の有機基より選択される)

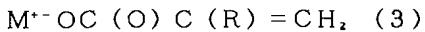
以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

<重合体(I)の末端官能基の導入①>上記①の方法について説明する。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0056】一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。M⁺はオキシアニオンの対カチオンであり、M⁺の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピベリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例え

ば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～70°Cで、重合性の末端基を保持するために好ましくは50°C以下、更に好ましくは室温で行う。

<重合体(I)の末端官能基の導入②>上記②の方法について説明する。

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。

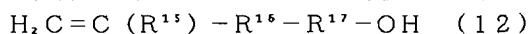


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN、等が挙げられ、好ましくは-H、-CH₃である。

【0057】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

【0058】(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



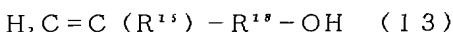
(式中、R¹⁵は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なっていてもよい。R¹⁶は-C(O)O-(エステル基)、またはO-, m-もしくはp-フェニレン基を表す。R¹⁷は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。R¹⁶がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R¹⁶がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なほ、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0059】(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有す

る化合物を反応させる方法。

【0060】このような化合物としては特に限定されないが、一般式13に示される化合物等が挙げられる。



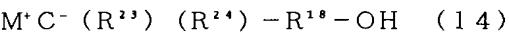
(式中、 R^{13} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式13に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式14に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

【0061】



(式中、 R^{18} は上述したものと同様である。 R^{23} および R^{24} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。

R^{23} および R^{24} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエ斯特基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{23} および R^{24} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0062】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式15等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式16等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。 $HO-R^{18}$

$-O^-M^+$ (15) (式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0063】また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入③>上記③の方法について説明する。

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。 $HO-R'-O-C(O)C(R)=CH_2$ (5) (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

一般式5で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (nは2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロビルが挙げられる。

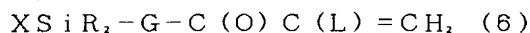
【0064】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

【0065】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができます、例えば、トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができます。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

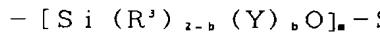
【0066】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物(b)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<重合体(I)の末端官能基の導入④>上記④の方法について説明する。

④少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I)に一般式6で表わされるケイ素化合物を反応による方法。



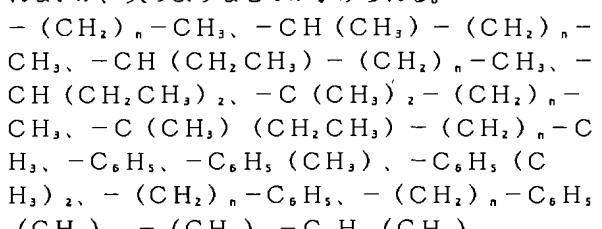
(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基または1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1*



(式中、R³およびR⁴は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または(R')_aSi-(R')は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R³またはR⁴が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基を示す。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。nは0~19の整数である。ただし、a+m-b≥1であることを満足するものとする。)

限定はされないが、一般式7においてn=0であるシラノール基が好ましい。

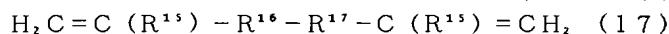
【0068】R³およびR⁴の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)重合体(I I)のシラノール基としては、さらに具体的には、-Si(CH₃)₂OH基が好ましい。

【0069】以下に少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I)の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール含有重合体の適当な合成法については、Advances in Inorganic Chemistry vol. 42, p. 142 (1995)のP. D. Lickissの論文を参照できる。

【0070】基本的には、重合体(I I)は、限定はさ



(式中、R¹⁵は上述したものと同様である。R¹⁶は-C(O)O- (エステル基)、またはo-, m-もしくはp-フェニレン基を表す。R¹⁷は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。R¹⁶がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R¹⁶がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

上記一般式17におけるR¹⁷としては、メチレン、エチ

*~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1~20の有機基より選択される)

以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I I)について説明する。

【0067】重合体(I I)のシラノール基は、限定はされないが、一般式7で示されるものが例示される。

※れないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

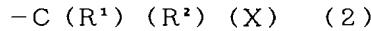
【0071】この工程について詳細に説明する。

アルケニル基導入

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、以下の(A)~(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

20 (A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式2で示されるものが好ましい。

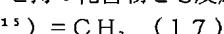


(式中、R¹およびR²はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

30 (C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

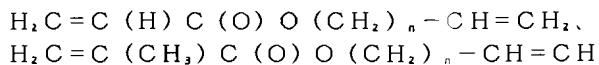
【0072】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)~(A-b)の方法などを挙げることができる。

【0073】(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式17等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

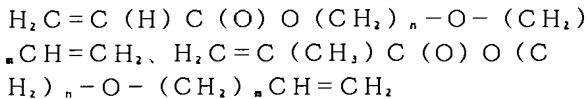


レン、プロピレン等のアルキレン基；o-, m-, p-フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基；-CH₂CH₂-O-CH₂-や-O-CH₂-等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

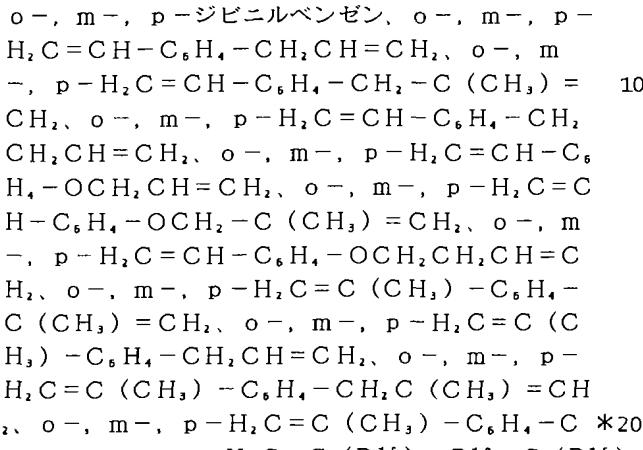
【0074】上記一般式17の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のものが好ましい。



上記の各式において、nは0～20の整数を表す。



上記の各式において、nは1～20の整数、mは0～20の整数を表す。



$H_2C=C(R^{15})-R^{16}-C(R^{15})$ *20

(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式18に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

【0078】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0079】上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアル*

$H_2C=C(R^{15})C(R^{19})(R^{20})$

(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{19} および R^{20} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なっていてもよい。 R^{21} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。)

【0083】上記一般式19の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シク★

$M^+C^-(R^{23})(R^{24})-R^{18}-C(R^{15})$ = CH_2 (20)

(式中、 R^{15} 、 R^{18} 、 R^{23} および R^{24} は上述したものと同様である。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アン

* $H_2CH_2CH=CH_2, o-, m-, p-H_2C=C(C$
 $H_3)-C_6H_4-OCH_2CH=CH_2, o-, m-, p$
 $-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)=$
 $CH_2, o-, m-, p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-$
 $-OCH_2CH_2CH=CH_2$

上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

【0075】なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0076】(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を過剰量反応させる方法。

【0077】このような化合物としては特に限定されないが、一般式18に示される化合物等が挙げられる。

$H_2C=C(R^{15})-R^{16}-C(R^{15})=CH_2$ (18)

※ケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)～(B-d)の方法などを挙げることができる。

【0080】(B-a) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作成させてハロゲンを置換する方法。

【0081】(B-b) このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式2のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0082】アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式19で示される化合物が好ましい。

$Sn(R^{21})_3$ (19)

★ロヘキシル錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0084】(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式20等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

$M^+C^-(R^{23})(R^{24})-R^{18}-C(R^{15})=CH_2$ (20)

モニウムイオンを表す。)

50 アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウ

ムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

〔0085〕上記一般式20のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

〔0086〕一般式20のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

【0087】上記化合物からプロトンを引き抜き一般式 20 のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。ナトリウム、カリウム、リチウム

ウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ベンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

【0088】上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0089】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の環状溶媒；アセトニトリル等の極性溶媒等が挙げられる。

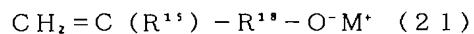
30 ルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブロバノール、イソブロバノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エ40 チレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0090】上記の前躯体に塩基性化合物を作用させることにより一般式20で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0091】(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、かかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0092】金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエスチル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0093】(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式21等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



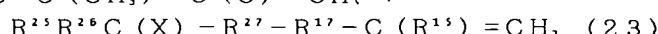
式中、R¹⁵、R¹⁶およびM⁺は上述したものと同様である。



式中、R¹⁵、R¹⁶およびM⁺は上述したものと同様である。

【0094】一般式21および22で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のようない化合物：

H₂C=CH-CH₂-OH、H₂C=CH-CH(C₆H₅)-OH、H₂C=C(CH₃)-CH₂-OH、H₂C=CH-(CH₂)_n-OH (nは、2~20の整数を表す。)、H₂C=CH-CH₂-O-(CH₂)₂-OH、H₂C=CH-C(O)O-(CH₂)₂-OH、H₂C=C(CH₃)-C(O)O-(CH₂)₂-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-CH₂-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-CH₂-OH等のアルコール性水酸基含有化合物；O-、m-、p-H₂C=CH-C₆H₄-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-CH₂-O-C₆H₄-OH等のフェノール性水酸基含有化合物；H₂C=CH-C(O)-OH、*



式中、R¹⁵、R¹⁷およびXは上述したものと同様である。R²⁵、R²⁶は水素または炭素数1~20のアルキル

* H₂C=CH-CH₂-C(O)-OH、H₂C=CH-(CH₂)_n-C(O)-OH (nは、2~20の整数を表す。)、H₂C=CH-(CH₂)_n-OC(O)-C(H₂)_n-C(O)-OH (m及びnは、同一又は異なる、0~19の整数を表す。)、O-、m-、p-H₂C=CH-C₆H₄-C(O)-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-C(O)-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-C₆H₄-O-C₆H₄-C(O)-OH、O-、m-、p-H₂C=CH-(C(H₂)_n-OC(O)-C₆H₄-C(O)-OH (nは、0~13の整数を表す。)等のカルボキシル基含有化合物；等が挙げられる。

【0095】上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式21あるいは22のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式20のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0096】上記合成法(B)の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d)の方法の中では一般22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

【0097】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0098】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式23に示す構造を有するものが例示される。

【0099】

基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアルキル基、または他端において相互に連結したもの

表す。R²⁷は-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、またはo-, m-, p-フェニレン基を表す。

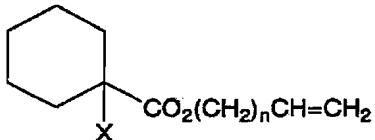
【0100】一般式23で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

XCH₂C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂

2、

【0101】

【化5】

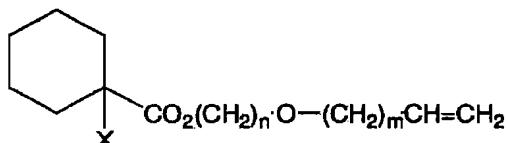


上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mCH=CH₂、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mCH=CH₂、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mCH=CH₂、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mCH=CH₂、

【0102】

【化6】



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表す。mは0～20の整数を表す。

H₂C=C(R¹⁵)-R¹⁷-C(R²⁵)

式中、R¹⁵、R¹⁷、R²⁵、R²⁶、Xは上述したものと同様である。R²⁸は、直接結合、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す。

【0104】R¹⁷は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R²⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R²⁵としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

*す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-CH=CH₂

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂

10 10 (X)-C₆H₄- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O- (CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O- (CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O- (CH₂)_n-CH=CH₂

20 20 H₂ 上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す。

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O- (CH₂)_n-O- (CH₂)_m-CH=CH₂

2 上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

30 30 H₂ 上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

【0103】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式24で示される化合物が挙げられる。

(X)-R²⁸-R²⁶ (24)

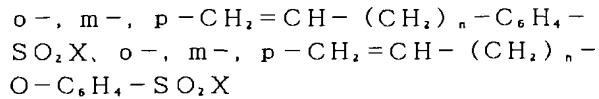
【0105】上記一般式24の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。

CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、C₂H₅=CHC(H)(X)CH₃、CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC(H)(X)C₃H₇

40 40 CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC(H)(X)C₃H₇、CH₂=CHC(H)(X)C₄H₉、CH₂=CHC(H)(X)C₅H₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₇H₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₈H₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₉H₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀H₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁H₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂H₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃H₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄H₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅H₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆H₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇H₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈H₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉H₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀H₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁H₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂H₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃H₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₄H₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₅H₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₆H₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₇H₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₈H₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₉H₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₃₀H₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₃₁H₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₃₂H₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₃₃H₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₃₄H₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₃₅H₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₃₆H₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₃₇H₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₃₈H₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₃₉H₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₄₀H₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₄₁H₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₄₂H₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₄₃H₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₄₄H₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₄₅H₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₄₆H₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₄₇H₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₄₈H₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₄₉H₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₅₀H₁₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₅₁H₁₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₅₂H₁₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₅₃H₁₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₅₄H₁₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₅₅H₁₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₅₆H₁₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₅₇H₁₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₅₈H₁₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₅₉H₁₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆₀H₁₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆₁H₁₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆₂H₁₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆₃H₁₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆₄H₁₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₆₅H₁₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₆₆H₁₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₆₇H₁₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₆₈H₁₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₆₉H₁₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₇₀H₁₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₇₁H₁₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₇₂H₁₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₇₃H₁₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₇₄H₁₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₇₅H₁₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₇₆H₁₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₇₇H₁₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₇₈H₁₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₇₉H₁₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₈₀H₁₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₈₁H₁₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₈₂H₁₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₈₃H₁₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₈₄H₁₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₈₅H₁₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₈₆H₁₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₈₇H₁₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₈₈H₁₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₈₉H₁₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₉₀H₁₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₉₁H₁₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₉₂H₁₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₉₃H₁₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₉₄H₁₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₉₅H₁₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₉₆H₁₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₉₇H₁₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₉₈H₁₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₉₉H₁₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₀H₂₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₁H₂₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₂H₂₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₃H₂₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₄H₂₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₅H₂₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₆H₂₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₇H₂₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₈H₂₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₀₉H₂₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₀H₂₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₁H₂₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₂H₂₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₃H₂₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₄H₂₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₅H₂₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₆H₂₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₇H₂₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₈H₂₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₁₉H₂₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₀H₂₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₁H₂₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₂H₂₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₃H₂₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₄H₂₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₅H₂₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₆H₂₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₇H₂₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₈H₂₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₂₉H₂₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₀H₂₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₁H₂₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₂H₂₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₃H₂₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₄H₂₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₅H₂₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₆H₂₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₇H₂₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₈H₂₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₃₉H₂₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₀H₂₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₁H₂₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₂H₂₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₃H₂₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₄H₂₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₅H₂₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₆H₂₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₇H₂₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₈H₂₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₄₉H₂₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₀H₃₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₁H₃₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₂H₃₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₃H₃₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₄H₃₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₅H₃₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₆H₃₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₇H₃₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₈H₃₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₅₉H₃₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₀H₃₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₁H₃₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₂H₃₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₃H₃₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₄H₃₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₅H₃₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₆H₃₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₇H₃₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₈H₃₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₆₉H₃₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₀H₃₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₁H₃₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₂H₃₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₃H₃₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₄H₃₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₅H₃₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₆H₃₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₇H₃₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₈H₃₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₇₉H₃₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₀H₃₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₁H₃₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₂H₃₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₃H₃₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₄H₃₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₅H₃₇₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₆H₃₇₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₇H₃₇₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₈H₃₇₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₈₉H₃₇₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₀H₃₈₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₁H₃₈₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₂H₃₈₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₃H₃₈₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₄H₃₈₉、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₅H₃₉₁、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₆H₃₉₃、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₇H₃₉₅、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₈H₃₉₇、CH₂=CHC(H)(X)C₁₉₉H₃₉₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₀H₄₀₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₁H₄₀₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₂H₄₀₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₃H₄₀₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₄H₄₀₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₅H₄₁₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₆H₄₁₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₇H₄₁₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₈H₄₁₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₀₉H₄₁₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₀H₄₂₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₁H₄₂₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₂H₄₂₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₃H₄₂₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₄H₄₂₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₅H₄₃₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₆H₄₃₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₇H₄₃₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₈H₄₃₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₁₉H₄₃₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₀H₄₄₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₁H₄₄₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₂H₄₄₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₃H₄₄₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₄H₄₄₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₅H₄₅₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₆H₄₅₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₇H₄₅₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₈H₄₅₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₂₉H₄₅₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₀H₄₆₁、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₁H₄₆₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₂H₄₆₅、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₃H₄₆₇、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₄H₄₆₉、CH₂=CHC(H)(X)C₂₃₅H₄₇₁、CH₂=CHC(H)(X

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【0106】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

【0107】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式2で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0108】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

【0109】エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ビナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロヘンタンジオール、1, 3-シクロヘンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソブロビリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノベニタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ド

20 デカンジカルボン酸、1, 2-シクロヘンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ベンゼンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカブトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；

30 および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0110】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

【0111】上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(C-a)～(C-d)の方法などを挙げることができる。

【0112】なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(D-a)～(D-i)の方法により得ることができる。

【0113】(C-a)水酸基を少なくとも1個有する

ビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

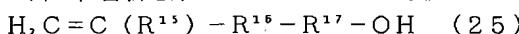
【0114】(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0115】(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0116】(C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0117】(C) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す(D-a)～(D-f)のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

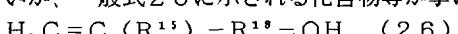
【0118】(D-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式25等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は上述したものと同様である。) なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0119】(D-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

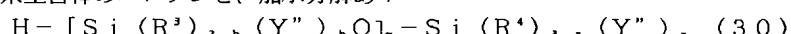
【0120】このような化合物としては特に限定されないが、一般式26に示される化合物等が挙げられる。



式中、R¹⁵およびR¹⁶は上述したものと同様である。

【0121】上記一般式26に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

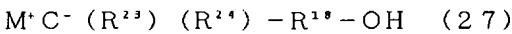
(D-c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解ア*



(式中、R³およびR'は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または(R')_nSi-

*あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式27に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

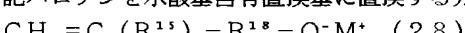


(式中、R²³、R²⁴およびR¹⁸は上述したものと同様である。)

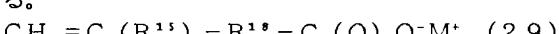
(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えは亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0122】(D-f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式28等で表される水酸

20 基含有オキシアニオン又は下記一般式29等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、R¹⁵、R¹⁶およびM⁺は上述したものと同様である。



式中、R¹⁵、R¹⁶およびM⁺は上述したものと同様である。

【0123】本発明では(D-a)～(D-b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(D-b)の方法がさらに好ましい。

【0124】また(D-c)～(D-f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(D-f)の方法がさらに好ましい。

ヒドロシリル化反応

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

【0125】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式30で示される化合物が挙げられる。*



(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよ

50 い)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R'ま

たはR⁴が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Y"は水酸基以外の加水分解性基を示す。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。)この内、m=0のものが好ましい。

【0126】Y"としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロロシラン、特にジメチルクロロシランが好ましい。

【0127】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるので、過剰量用いるのが好ましい。ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0128】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)イソブロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-t-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0129】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(O)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, Ru

Cl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂·H₂O, NiCl₂, TiCl₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

(A) 成分のアルケニル基1molに対し、10⁻¹~10⁻⁸molの範囲で用いるのが良く、好ましくは10⁻³~10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。10⁻⁸molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので10⁻¹mol以上用いないのが好ましい。

【0130】ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

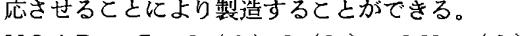
【0131】ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は0~250°C、好ましくは、20~150°C、最も好ましくは40~120°Cで行われる。
<加水分解反応>上記のようにして製造された重合体末端のシリル基の水酸基以外の加水分解性基含有を加水分解するとシラノール基に変換することができる。

【0132】加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、Pd/C触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる(J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることが出来る。

【0133】加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に0~60°Cにおいて、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

アクリル官能基の導入

本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)と、一般式6で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。



(式中、Rは1~14の炭素原子を有する炭化水素基または1~10の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基から独立に選択され、Xは加水分解性基であり、Gは1~4の炭素原子を有するアルキレンオキシド基であり、およびLは水素原子または炭素数1~20の有機基より選択される)

一般式6において、限定はされないが、Gは-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-および-CH₂CH(C₂H₅)CH₂O-から成る群より選択さ

れる式により表され、およびLは水素原子またはメチル基より選択されることが好ましい。

【0134】この反応において、Xは重合体(I)のシラノール基と縮合してシロキサン(即ち、Si-O-Si)結合を形成することができる、または加水分解してSiOH基を形成することができる基である。そして一般式6で表される化合物又はその加水分解物は、シラノール官能性ビニル系重合体(I)のSiOHと縮合してシロキサン結合を形成する。X基はシラノール官能性ビニル系重合体(I)を製造するために使用された加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物と関連して前に述べた加水分解性基より選択される。好ましくはXは塩素であり、そして特に好ましいケイ素化合物は3-アクリルオキシプロピルジメチルクロロシランまたは3-メタクリルオキシプロピルジメチルクロロシランかのいずれかである。

【0135】この反応は典型的に有機溶媒溶液(例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物)の中で行われる。この縮合のため用いられる反応温度は個々のX基に依存する。何故ならばある種のX基は室温で容易に反応するが、他の種のものは反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要とするからである。その要求される特定な組み合わせは当業者の知識の範囲内にあり、そして最適の組み合わせは型どおりの実験により容易に決定される。ある好ましい実施態様において、Xは塩素でありかつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ビリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは0~100°Cである。

＜＜硬化性組成物の説明＞＞以下に本発明の上記において説明した重合体(I)とシアノアクリレート系化合物からなる硬化性組成物について説明する。

＜シアノアクリレート＞本発明におけるシアノアクリレート系化合物としては、特に限定されないが、一般的にシアノアクリレート系接着剤の主成分として用いられているものがあげられ、具体例としては、2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、n-ブロビル、i-ブロビル、アリル、プロバギル、n-ブチル、i-ブチル、n-ベンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、オキソノニル、n-デシル、n-ドデシル、2-エトキシエチル、3-メトキシブチル、2-エトキシ-2-エトキシエチル、ブキシ-エトキシ-エチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ヘキサフルオロイソブロビル、メトキシエチル、プロボキシエチル、イソブロボキシエチル、ブキシエチル、ヘキシロキシエチル、2-エチルヘキシロキシエチル、ヘキシロキシエトキシエチル、2-エ

チルヘキシロキシエトキシエチル、メトキシプロビル、メトキシプロボキシプロビル、メトキシプロボキシプロボキシプロビル、エトキシプロビル、エトキシプロボキシプロビル等のエステルがあげられる。

【0136】本発明に用いられる好ましいアルコキシアルキル2-シアノアクリレートは、メトキシエチル2-シアノアクリレートおよびエトキシエチル2-シアノアクリレートである。

＜アニオン重合禁止剤＞本発明においては、アニオン重合禁止剤を添加しても構わない。

【0137】用いられるアニオン重合禁止剤である三フッ化ホウ素錯塩の具体例としては次のようなものが挙げられる。すなわち、水、酢酸、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソブロバンノール、フェノール、メチルスルフィド等と三フッ化ホウ素との錯塩が挙げられるが、これらに限られることはなく、また、これらは混合して使用することもできる。本発明に用いられるアニオン重合禁止剤としての三フッ化ホウ素錯塩のなかで本発明にとり好ましいものは、三フッ化ホウ素アルコール錯塩、三フッ化ホウ素エーテル錯塩である。本発明においてアニオン重合禁止剤の配合量は接着剤組成物に対し、50~100ppmであるのが好ましく、アニオン重合禁止剤の配合量が、50ppmより少ないと粘度劣化が起こりやすく、また、一方100ppmを越えると接着速度劣化が起こりやすいため十分な保存安定性が得られない。

＜硬化促進剤＞本発明においては、硬化促進剤を添加しても構わない。

【0138】本発明に用いられる硬化促進剤としては、クラウンエーテルおよびその類縁体(以下「クラウン化合物」という)およびポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体(以下「アルキレンオキサイド誘導体」という)が好ましく、これらの化合物のなかから選択された一種または二種以上が用いられる。上記硬化促進剤について以下に詳しく説明する。

クラウン化合物

クラウンエーテルの酸素原子は、環の内側に配列してその中央部またはその上下に金属イオンまたは有機イオンを配位結合によりとり込む性質がある。最も典型的なクラウンエーテルは18-クラウン-6(エチレンオキシドの環状6量体)である。ここで、18は環の員数を示し、6は酸素の員数を示す。代表的なクラウンエーテル化合物とその構造は、ケミカルレビュー誌記載の総説(James J. Christensen, Delbert J. Eatough, Reed M. Izatt, Chemical Reviews 1974, Vol. 74, No. 3, 351-384)に示されている。本発明においては、これらの化合物がすべて使用できるほか、これらの他にも、大環状ポリエ

ーテル構造を有する化合物であって金属イオンや有機イオンを選択的にとり込み得る構造のいわゆる広義のクラウン化合物であれば使用可能である。更に、クラウンエーテル類の酸素を、窒素、硫黄、りん、硼素等により一部又は全部置換した化合物、例えばジチア-15-クラウン等も、本発明のクラウン化合物として使用できる。また、クラウンエーテルのエチレン基の部分は必ずしもエチレン基のみに限られず、例えばベンゾ基、シクロヘキシル基、デカリル基、ナフト基、メチルベンゾ基、ブチルベンゾ基、ビニルベンゾ基、ブチルシクロヘキシル基、オキシシクロヘキサン基、メチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ベンタメチレン基等によってその一部が置換されていてもよいし、或いはエチレン基の水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アセチル基、フェニル基、オキシゲン基、フルオロ基によって置換された類縁体であってもよい。例えば、特開平5-331422号公報においてアニオン重合促進剤として開示されたクラウンエーテルおよびシラクラウン化合物は、すべて本発明の硬化促進剤として使用可能である。

ポリアルキレンオキサイド誘導体

本発明においては、特に限定されることなく各種のポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体を用いることができる。例えば、特公昭60-26513号公報、特公平1-43790号公報、特開昭63-128088号公報、特開平3-167279号公報に開示されているポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体はすべて使用可能である。その具体例としては次のようなものが挙げられる。

[ポリアルキレンオキサイド] ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1,3-ブロピレングリコール、ポリトリメチレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリエピクロルヒドリン、ポリ3,3-ビス(クロロメチル)ブレンオキサイド、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ1,3-ジオキソラン、ポリ2,2-ビス(クロロメチル)プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド-ブロピレンオキサイドブロックポリマー、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン、ホルムアルデヒド縮合体、アセトアルデヒド縮合体、トリオキサン重合体等。また、ポリエーテル型ウレタン硬化用ポリオールとして市販されている各種のポリアルキレンオキサイドも本発明の硬化促進剤として使用可能である。

[ポリアルキレンオキサイド誘導体] 代表的なポリアルキレンオキサイド誘導体としては、上記ポリアルキレンオキサイドと酸とのエステル、上記ポリアルキレンオキサイドとヒドロキシ基含有化合物とのエーテル等が挙げられ、それらが好ましく用いられる。また、特開平4-

248886号公報に開示されている化合物、例えばイソシアートエチルメタクリレートとポリエチレングリコールとの反応生成物等のポリアルキレンオキサイド誘導体も、本発明の硬化促進剤として好適に使用される。更に、それらに限定されることなく、分子末端に種々の置換基を有するもの、ポリアルキレンオキサイドの内部に他の結合部を有するもの等、分子内部にポリアルキレンオキサイド構造を有するものであれば本発明の硬化促進剤として使用可能である。上記エステルを構成しうる酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ビバリン酸、ベンタノイック酸、n-ヘキサノイック酸、2-メチルベンタノイック酸、n-オクタノイック酸、n-デカノイック酸、ラウリン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、シクロヘキシルカルボン酸、シクロベンチルカルボン酸、シクロプロピルカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ナフテン酸、安息香酸、 β -ナフチルカルボン酸、p-トルエンカルボン酸、フランカルボン酸、p-クロロ安息香酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、グリコール酸、乳酸、フェニルオキシプロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ブタンテトラカルボン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、クエン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエステルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。[1] ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリプロピレングリコールジアルキルエステル等(例えば40セテート、トリフルオアセテート、ラウレート、ステアレート、オレート、メタクリレート等のエステル)。[2] ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、アジピン酸、トリメリット酸、イソシアネート化合物、リン酸、ケイ酸の、ポリアルキレンオキサイド付加物等(アルキレンとしては、例えばエチレン、プロピレン等)。[3] ポリオキシエチレンソルビタンエステル、テトラオレイン酸-ポリオキシエチレンソルビット、(ポリオキシアルキレン)ポリシラレート、(ポリオキシアルキレン)ポリホスフェート等(アルキレンとしては、例えばエチレン、プロピレン等)。また、上記エーテルを構成しうるヒドロキシ基含有化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルオクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、セシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、フェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、クレゾール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、p-クロロフェノール、レゾール、ビスフェノールA、2-クロロエタノール、エチレンシアンヒドリン、トリフ

ルオロエタノール、ベンジルアルコール、1, 4-ブタジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。そして、ポリアルキレンオキサイド誘導体としてのエーテルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

[1] ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジブロビレングリコールモノアルキルエーテル、ジブロビレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等）。[2] ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ラウリル、セシリル、ステアリル、オレイル等）；ポリブロビレングリコールモノアルキルエーテル、ポリブロビレングリコールジアルキルエーテル等（アルキルとしては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ラウリル、セシリル、ステアリル、オレイル、バーフルオロアルキル等）。

[3] ポリエチレングリコールモノアリールエーテル、ポリエチレングリコールジアリールエーテル等（アリールとしては例えばオクチルフェニル、ノニルフェニル等）。これらのポリアルキレンオキサイドおよびその誘導体としては、その分子量が100～10000の範囲であるものが好ましい。これは、分子量100未満のものは硬化促進効果が少なく、また分子量が10000を超えると2-シアノアクリレートに溶解し難くなるので硬化促進効果が低下するためである。

【0139】本発明の接着剤組成物において硬化促進剤の好ましい添加量は、上記クラウン化合物を用いる場合には0.001～1%（より好ましくは0.01～0.1%）、上記アルキレンオキサイド誘導体を用いる場合には0.01～10%（より好ましくは0.1～1%）である。硬化促進剤の添加量が上記範囲未満では速硬化性が不十分となる場合があり、また添加量が上記範囲を超えると組成物の保存安定性が低下する恐れがある。

【0140】また、上記以外に使用可能な硬化促進剤としては、例えば特開昭59-64681号公報に記載の、分子中にポリスルフィド結合及びエーテル結合を有する環状イオウ化合物等が挙げられる。この環状イオウ化合物を硬化促進剤として用いる場合には、その添加量を0.001～5%（より好ましくは0.01～0.5%）とすることが好ましい。

＜柔軟化剤＞本発明においては、重合体（I）とは別に柔軟化剤を添加しても構わない。本発明に用いられる柔軟化剤としてはシアノアクリレート系接着剤の性能に格別に悪影響を及ぼさないものが挙げられ、具体的に以下の化合物が例示されるがこれらに限られるものではない。

可塑剤

リン酸エステル系として、リン酸トリブチル、リン酸トリ2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等があり、フタル酸エステル系として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンチル等があり、セバシン酸エステル系としてセバシン酸ジブチル、セバシン酸2-エチルヘキシル等があり、オキシ酸エステル系としてアセチルクエン酸エステル等が挙げられる。

多官能性化合物

アルコール残基としてのジベンタエリスリトール残基と酸残基としてのアクリル酸またはメタクリル酸残基を有するエステルとして、ジベンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬株式会社製）、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬株式会社製）、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート（市販品としてはKAYARA D D-310；日本化薬株式会社製）およびジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬株式会社製）、さらにはジベンタエリスリトールをカプロラクトンで変性した変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（市販品としてはKAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120；日本化薬株式会社製）等が挙げられる。アクリロイル基またはメタクリロイル基（以下両方合わせて（メタ）アクリロイル基といいそれに基づくエステルを（メタ）アクリレートという）を分子内に3個以上有する多官能性化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートおよびベンタエリスリトール変性ポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

40 ポリマー

ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。これらの内、好ましい柔軟化剤はフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリブチルである。本発明に用いられる柔軟化剤の2-シアノアクリレートへの配合量は、両者の合計量を基準にして、可塑剤が好ましくは5重量%～40重量%、更に好ましくは10重量%～30重量%である。可塑剤の配合量が、5重量%より少ないと柔軟性不良により十分な補強効果が得られず、一方40重量%を越えると接着速度の遅延および強度不良を引き起こす

ようになる。

＜その他添加剤＞本発明の硬化性組成物には、シアノアクリレート系硬化性組成物の常法に従い、所望成分としての下記に示されるラジカル重合禁止剤、開始剤、増粘剤、その他の添加剤を適宜配合することができる。

ラジカル重合禁止剤

貯蔵安定性向上のためのラジカル重合禁止剤としては、例えばハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテル等が添加される。

開始剤

ラジカル開始剤としてハイドロバーオキサイド、バーオキシエステル、ケトンバーオキサイド、バーオキシケタール、ジアルキルバーオキサイド、ジアシルバーオキサイド、バーオキシジカーボネート等の有機過酸化物が添加される。

増粘剤

増粘剤として、例えば、各種（メタ）アクリレートのホモポリマー或いはコポリマー、アクリルゴム、セルロース誘導体、シリカなどを溶解或いは分散して粘稠液或いはチクソ性を有する液とすることもできる。

その他

その他染料および顔料、希釈剤等を配合することもできる。

＜＜用途＞＞本発明による硬化性組成物は、好ましくは接着剤、特に瞬間接着剤に用いられるが、限定されるものではない。速硬化性の硬化物として、様々な用途に使用可能である。

【0141】本発明の硬化性組成物の硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、上記の接着剤以外に、シーリング材、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0142】

* 【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めた。

製造例1

臭化第一銅を触媒、ベンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸ブチルを重合し、数平均分子量1

10 0900、分子量分布1.12の両末端に臭素基を持つポリ（アクリル酸ブチル）を得た。この重合体20.0 gに、メタクリル酸カリウム塩1.64 gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50 mL）で希釈し、不溶部を濾過した。濾液を更に酢酸エチル（150 mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、両末端にメタクリロイル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。重合体1分子当たりに導入されたメタクリロイル基は¹H NMR分析により

20 1.52個であった。

実施例1

製造例1で得られた重合体と、市販のシアノアクリレート系瞬間接着剤とを混台し、空気中にさらしたところ、硬化した。硬化物は柔軟性を有していた。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、末端にアクリル官能性基を有するビニル系重合体を含有することにより、一般的に固くてもろいシアノアクリレート系硬化物に柔軟性、さらにはゴム弾性を付与することができる。さらに、本発明の重合体は、好ましくはリビングラジカル重合特に好ましくは原子移動ラジカル重合によって製造されるため、上記のような重合体をよりよく制御して製造することができる。このような特性を有する瞬間接着剤は従来のものより更に多くの用途において幅広く利用され、各種産業界のみならず、一般家庭においても利用することが出来る非常に有効なものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.?

(C08F 290/02

220:50)

識別記号

F I

テーマコード（参考）

F ターム(参考) 4J015 EA00
4J027 AA02 AA08 AF01 AF05 AG12
CB03 CD09
4J100 AB02P AB03P AB04P AB07P
AB08P AC26P AC27P AJ02P
AJ09P AK32P AL03P AL04P
AL05P AL08P AL09P AL11P
BA03P BA05P BA08P BA29P
BA56P BA77P BB18P BC04P
BC43P HA08 HA21 HA55
HA61 HB14 HB20 HB39 HB42
HC04 HC28 HC43 HC63 HC85
HD07